

Versuchs- und Lehranstalt  
für Brauerei in Berlin e.V.

*Forschungsthema:*

# Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächengüte auf das Korrosionsverhalten von CrNi(Mo)-Stählen beim Einsatz vor Ort erzeugter Chlor basierter Desinfektionslösungen und analog zur Konzeptionierung von Vermeidungsstrategien im Anwendungsfeld der Anlagenreinigung in der Getränkeindustrie

*AiF-Vorhaben-Nr.:*

18230 N

*Name der Forschungsstelle(n):*

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. /  
Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser (FIBW)  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

*Kontakt:*

Dr.-Ing. Katrin Schreiber, [K.Schreiber@vlb-berlin.org](mailto:K.Schreiber@vlb-berlin.org)

Dr. rer. nat. Johann Wilhelm Erning, [wilhelm.erning@bam.de](mailto:wilhelm.erning@bam.de)

*Bewilligungszeitraum:*

1.1.2017 – 30.6.2019



**VLB**  
BERLIN



Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# SCHLUSSBERICHT



WISSEN  
SCHAFFT  
QUALITÄT

## **Impressum**

### **Herausgeber:**

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.  
Forschungskoordination - Gerhard Andreas Schreiber  
Seestraße 13, 13353 Berlin, Deutschland

Vereinsregister-Nr.: 24043 NZ, Amtsgericht Berlin-Charlottenburg

[www.vlb-berlin.org](http://www.vlb-berlin.org)

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Alle Rechte vorbehalten, sofern nicht im Text nicht anders angegeben.

Kein Teil des Berichts darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

All rights reserved (including those of translation into other languages).

No part of this book may be reproduced in any form.

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18230 N

## Thema

Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächengüte auf das Korrosionsverhalten von CrNi(Mo)-Stählen beim Einsatz vor Ort erzeugter Chlor basierter Desinfektionslösungen und analog zur Konzeptionierung von Vermeidungsstrategien im Anwendungsfeld der Anlagenreinigung in der Getränkeindustrie

## Berichtszeitraum

01.01.2017 bis 30.06.2019

## Forschungsvereinigung

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V., Seestrasse 13, 13353, Berlin

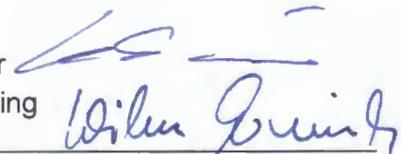
## Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1: Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.,  
Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser (FIBW), Seestrasse 13, 13353, Berlin

Forschungsstelle 2: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87,  
12205, Berlin

Berlin, 20.12.2019

Dr.-Ing. Katrin Schreiber  
Dr. Johann Wilhelm Erning



---

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der  
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

**\* Forschungsstelle 1:**

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.  
Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser (FIBW)  
Fachbereich Wasserqualität, -Management und –Technologie  
Seestraße 13  
13353 Berlin  
www.vlb-berlin.org

Projektleitung: Dr.-Ing. Katrin Schreiber  
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Stefan Reimann, Dipl.-Ing. Sandra Dounia,  
Dipl.-Ing. Ning Feng, Dipl.-Ing. Heiko Woest,  
Dr.-Ing. Christoph Uhde, M.Sc. Liselott Schilling

reimann@vlb-berlin.org / 030-45080-282

**\*\* Forschungsstelle 2:**

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)  
Abteilung 7 - Bauwerkssicherheit  
Fachbereich 7.6 – Korrosion und Korrosionsschutz  
Unter den Eichen 87  
D – 12205 Berlin  
www.bam.de

Projektleitung: Dr. rer. nat. Johann Wilhelm Erning  
Projektbearbeitung: Abinaya Kamaraj

wilhelm.erning@bam.de / 030-8104-1733  
abinaya.kamaraj@bam.de / 030-8104-3158

## Danksagung

Das Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. und der Fachbereich 7.6 – Korrosion und Korrosionsschutz der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung bedanken sich bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) und beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Bewilligung und Finanzierung des Vorhabens.

Besonderer Dank gilt:

Herrn Dr. Peter Arens (Schell GmbH & Co. KG)

Herrn Dr. Bruno Eschbach (Calvatis GmbH)

Herrn Sebastian Fischer (Blue Safety GmbH)

Herrn Robby Richter (FUMATECH BWT GmbH)

Herrn Dr. Mathias Rothe (Prominent GmbH)

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schildbach (Hochschule Fulda)

Herrn Dr. Hubertus Schlerkmann (Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH)

Herrn Fabian Wachs (FUMATECH BWT GmbH)

Herrn Michael Zdoniak (Jürgen Lührke GmbH)

Ohne Ihre kritische Beratung im projektbegleitenden Ausschuss sowie der materiellen Unterstützung bei der Bereitstellung von Chlor-basierten Desinfektionsmedien wäre die Durchführung des Projekts nicht möglich gewesen.

## Zusammenfassung und Fazit

Die im Kontext zu AiF IGF 487 ZN in AiF IGF 18230 N durchgeführten Werkstoffauslagerungen und elektrochemischen Versuche haben gezeigt, dass ein Großteil der untersuchten Werkstoff-Elektrolyt-Systeme, basierend auf den Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 sowie den Desinfektionsmedien ECA-Anolyt und Chlordioxid, unter den Bedingungen in den gewählten Metall-Metall- und Metall-Polymer-Spaltanordnungen aktiv werden. Dies gilt primär für Spaltanordnungen  $< 0,2$  mm.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von AiF IGF 487 ZN wird bereits bei einer Chloridkonzentration von ca. 150 mg/L das Spaltkorrosionspotential erreicht. Des Weiteren wirken die Konzentrationen an freiem Chlor/ Chlordioxid sowie die Chloridkonzentration im den Werkstoff umgebenden Elektrolyten unter Spaltbedingungen synergetisch im Hinblick auf die Auslösung von Korrosion. Stoßdesinfektionen mit erhöhten FAC- und Chlordioxidkonzentrationen ( $\leq 30$  mg/L), wie in AiF IGF 487 ZN als tolerabel beschrieben, sollten vermieden werden. Unter Berücksichtigung des Vorhandenseins technisch unvermeidbarer Spalte in Produktionsanlagen der Brau- und Getränkeindustrie sollte die Anwendungskonzentration der Chlor-basierten, oxidativ wirkenden Komponenten freies Chlor\* und Chlordioxid\*\* 5\* bzw. 2\*\* mg/L bei einer begleitenden Chloridkonzentration von  $< 150$  mg/L nicht überschreiten. Die Konzentration für Chlordioxid ist entsprechend kleiner zu wählen, da Chlordioxid im Vergleich zu freiem Chlor das Ruhepotential in anodische Richtung verschiebt.

Bei dem Vergleich der gewählten Spaltanordnungen wird ersichtlich, dass Metall-Metall-Spalte gegenüber Metall-Nichtmetall-Spalten immer ein niedrigeres Spaltkorrosionspotential zeigten und demnach korrosionsanfälliger sind.

Die Ionenzusammensetzung der Ausmischwässer für ECA-Anolyt sowie nasschemisch erzeugte Chlordioxidkonzentrate zeigte einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsneigung der untersuchten Werkstoff-Elektrolyt-Systeme. Dabei konnte für Hydrogenkarbonat ein inhibierender Effekt aufgezeigt werden. Als besonders kritisch für die Anwendung als Ausmischwasser für Chlordioxid- und Anolytanwendungslösungen sind Karbonat-/ Hydrogenkarbonat-freie Wässer mit saurem pH-Wert ( $\leq 5,0$ ) einzuordnen. Daher ist auch ein künstliches Ansäuern der zumeist pH-Wert-neutralen Anolyt-Anwendungslösungen zur Verbesserung der antimikrobiologischen Wirksamkeit zu vermeiden.

Die Vergleichsversuche für die Werkstoffe 1.4301 und 1.4404 zeigten keine signifikanten Unterschiede.

Die innerhalb der CIP-Prozesse für die Ausmischung der Konzentrate verwendeten Prozesswässer sollten pH-neutral sein, einen moderaten Hydrogenkarbonatanteil enthalten und weitestgehend frei von oxidierbarer Organik und Anorganik.

Aus anlagentechnischer Sicht ist darauf zu achten, dass sich die Anlage stets in einem einwandfreien Zustand befindet. Schäden und Beeinträchtigungen an den Werkstoffoberflächen, insbesondere das Auftreten von Spalten in der Werkstoffausführung Metall-Metall, soweit konstruktiv vermeidbar, sollte zwingend ausgeschlossen werden.

## Inhalt

Zusammenfassung und Fazit .....	4
Abbildungen .....	8
Tabellen .....	12
1. Problemstellung .....	14
2. Zielstellung .....	17
3. Wissenschaftlich-technische Grundlagen .....	17
3.1. Desinfektion.....	19
3.1.1. ECA-Anolyt.....	19
3.1.2. Chlordioxid .....	20
3.2. Korrosion .....	21
4. Material und Methoden .....	25
4.1. Übersicht zu den Analysenverfahren.....	25
4.1.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Desinfektionsmedien und Bildung von Desinfektionsnebenprodukten* .....	25
4.1.2. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Ausmischwässer* .....	26
4.1.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit* .....	26
4.1.4. Auslagerungsversuche** .....	28
4.1.5. Elektrochemische Untersuchungen** .....	29
4.1.5.1. Zur Spaltkorrosion.....	29
4.1.5.2. Prüfkörpervorbereitung und Spaltanordnung .....	30
4.1.5.3. Zur Lochkorrosion .....	31
4.2. Übersicht zu Chemikalien, Werkstoffen und Prüfkörpern .....	33
4.2.1. ECA-Anolyt & Chlordioxid.....	33
4.2.2. Standard-Hart-Wasser.....	33
4.2.3. Weitere Chemikalien .....	34
4.2.4. Werkstoffe .....	34
4.2.5. Prüfkörper** .....	35
5. Ergebnisse und Diskussion .....	37
5.1. Definition der Wasserqualitäten* .....	37
5.2. Korrosivität** .....	39
5.2.1. Zur Auswirkung von Makrospalten .....	39
5.2.2. Zur Auswirkung von Mikrospalten .....	42
5.2.2.1. Untersuchungen zum Einfluss von Chlorid .....	42
5.2.2.2. Untersuchungen zum Einfluss von freiem Chlor (FAC).....	44

5.2.2.3. Untersuchungen zum Einfluss der Ausmischwasserqualität.....	45
5.2.2.4. Untersuchungen zum Einfluss der Legierungszusammensetzung.....	49
5.2.2.5. Untersuchungen zum Einfluss von Chlordioxid.....	50
5.2.3. Zur Morphologie der Korrosion.....	51
5.2.3.1. Auslagerungsversuche .....	51
5.2.3.2. Elektrochemische Versuche .....	54
5.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit* .....	56
5.4. Zehrungsverhalten* .....	60
6. Literaturverzeichnis.....	66
7. Anhang .....	68
7.1. Abbildungen.....	68
7.2. Tabellen.....	79
Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	84
Darstellung des wissenschaftlich-technischen Nutzens .....	85
Gegenüberstellung der Ergebnisse und Ziele des Forschungsvorhabens .....	87
Verwendung der Zuwendung .....	89

## Abbildungen

Abb. 1: VLB-Ergebnisse der Prozesswassercharakteristik von Produktionsstandorten der Getränkeindustrie .....	16
Abb. 2: Verfahrensprinzip der Chlorelektrolyse mit geteilter Elektrolysezelle .....	19
Abb. 3: Reaktionsschema des Eisens bei Kontakt mit neutralem, sauerstoffhaltigem Elektrolyten.....	22
Abb. 4: Prinzipdarstellung des Korrosionsverhaltens nichtrostender Stähle.....	23
Abb. 5: Verdünnungsreihe zur MLK-Wert-Bestimmung.....	27
Abb. 6: Auslagerungsgefäße .....	28
Abb. 7: klassisches Dreielektrodensystem .....	30
Abb. 8: geschliffener Prüfkörper mit angeschweißtem Kontakt aus einer Nickelbasislegierung.....	31
Abb. 9: Metall-PEEK-Spaltanordnung (links); Metall-Metall-Spaltanordnung (rechts) ...	31
Abb. 10: Makrospaltbildner.....	35
Abb. 11: Mikrospaltbildner (links = Metall-PEEK, rechts = Metall-Metall) .....	35
Abb. 12: Probenoberfläche der Prüfkörper bei Anwendung der Makrospaltbildner nach t = 45 d (links) mit Detailansicht der Lochkorrosion (rechts).....	39
Abb. 13: Probenoberfläche der Prüfkörper bei Anwendung der Makrospaltbildner nach t = 45 d (links) mit Detailansicht der Spaltkorrosion (rechts).....	39
Abb. 14: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 im Elektrolyten ECA-2 mit 5 mg/l FAC und 300 mg/l Cl <sup>-</sup> bei schrittweiser potentiostatischer Polarisation unter Verwendung von Makrospaltbildnern .....	40
Abb. 15: Übersicht zum Oberflächenstatus der Prüfkörper bei potentiostatischer Polarisation unter Verwendung des Elektrolyten ECA-2 mit 5 mg/l FAC und 300 mg/l Cl <sup>-</sup> und Makrospaltbildnern .....	41
Abb. 16: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chloridkonzentrationen in Metall-Metall-Spaltbildnern (oben) und Metall-PEEK-Spaltbildnern (unten) .....	42
Abb. 17: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen FAC-Konzentrationen in Metall-Metall-Spaltbildnern (oben) und Metall-PEEK-Spaltbildnern (unten) .....	44
Abb. 18: Erscheinungsbild der Prüfkörper des Werkstoffes 1.4301; vordere und hintere Flächen nach 30 Tagen Auslagerungszeit .....	46
Abb. 19: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei unterschiedlichen Verdünnungswasserzusammensetzungen (Modelwasser 1-4) für die Anolytanwendungslösung mit Metall-Metall-Spaltbildner (oben), Metall-PEEK-Spaltbildner (unten) sowie c(FAC) = 5 mg/l und c(Cl <sup>-</sup> ) = 300 mg/l .....	47
Abb. 20: Vergleichende Darstellung der Potentialbereiche der Werkstoffe 1.4301 und 1.4404 bei unterschiedlichen Verdünnungswasserzusammensetzungen (Modelwasser 1-4) für die Anolytanwendungslösung mit Metall-Metall-Spaltbildner (oben), Metall-PEEK-Spaltbildner (unten) sowie c(FAC) = 5 mg/l und c(Cl <sup>-</sup> ) = 300 mg/l.....	49

Abb. 21: Vergleichende Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 für verschiedene ClO <sub>2</sub> -Konzentration in Metall-Metall-Spaltbildnern und Metall-PEEK-Spaltbildnern (unten).	50
Abb. 22: Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall-Spaltanordnung mit a) fotografische Dokumentation, b) mikroskopische Dokumentation und c) Tiefenprofil sowie in der Metall-Polymer-Spaltanordnung mit f) fotografische Dokumentation, d) mikroskopische Dokumentation und e) Tiefenprofil	52
Abb. 23: REM-Darstellung der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Metall-Spaltanordnung	52
Abb. 24: REM-Darstellung der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Polymer-Spaltanordnung	53
Abb. 25: Querschliff der Spaltregion für den Werkstoff 1.4301 nach Auslagerung in Form der Metall-Polymer-Spaltanordnung	54
Abb. 26: Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall- (links) und Metall-Polymer-Spaltanordnung (rechts) in den elektrochemischen Untersuchungen – Teil I	55
Abb. 27: Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall- (links) und Metall-Polymer-Spaltanordnung (rechts) in den elektrochemischen Untersuchungen – Teil II (Darstellung der Tiefenprofile)	55
Abb. 28: Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil I ( <i>S. diastaticus</i> )	57
Abb. 29: Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil II ( <i>A. pasteurianus</i> )	58
Abb. 30: Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil III ( <i>E. coli</i> )	58
Abb. 31: Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil IV ( <i>L. brevis</i> )	58
Abb. 32: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die antimikrobiologische Wirksamkeit von Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen mit den Bezeichnungen Anolyt für ECA-Anolyt und Chlor für Chlordioxid	60
Abb. 33: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und den Modellwässern I bis IV mit c(FAC) = 5 mg/L	61
Abb. 34: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und VE-Wasser zuzüglich c(TOC) = 5 mg/L und c(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) = 150 mg/L	62
Abb. 35: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und Modellwässern mit c(FAC) = 1 mg/L	62
Abb. 36: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen auf der Basis von ClO <sub>2</sub> -1 und verschiedenen Modellwässern mit c(ClO <sub>2</sub> ) = 1 mg/L	63

Abb. 37: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen auf der Basis von ClO <sub>2</sub> -1 und verschiedenen Modellwässern mit c(ClO <sub>2</sub> ) = 1 mg/L zzgl. c(Fe(II)) = 0,2 mg/L & c(Mn(II)) = 0,05 mg/L	63
Abb. 38: Quantifizierung der spezifischen FAC-Zehrung der Modellwässer I bis III in Anolytanwendungslösungen von ECA-2 mit c(FAC) = 1 mg/L	64
Abb. 39: Quantifizierung der spezifischen ClO <sub>2</sub> -Zehrung der Modellwässer I bis III in Chlordioxidanwendungslösungen von ClO <sub>2</sub> -1 mit c(ClO <sub>2</sub> ) = 1 mg/L	65
Abb. 40: Ruhepotential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen in Metall-Metall-Spaltbildnern (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl <sup>-</sup> )	68
Abb. 41: Ruhepotential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen in Metall-PEEK-Spaltbildnern (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl <sup>-</sup> )	68
Abb. 42: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen, Metall-Metall-Spaltbildner (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl <sup>-</sup> )	69
Abb. 43: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen, Metall-PEEK-Spaltbildner (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl <sup>-</sup> ; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl <sup>-</sup> )	69
Abb. 44: EDX-Spektren der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Metall-Spaltanordnung mit den Bereichen 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten)	70
Abb. 45: EDX-Spektren der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Polymer-Spaltanordnung mit den Bereichen 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten)	71
Abb. 46: Übersicht zu den MLK-Werten von ECA-Anolyt für die Testkeime <i>S. diastaticus</i> (oben) und <i>E. coli</i> (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur	72
Abb. 47: Übersicht zu den MLK-Werten von ECA-Anolyt für die Testkeime <i>L. brevis</i> (oben) und <i>A. pasteurianus</i> (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur	73
Abb. 48: Übersicht zu den MLK-Werten von Chlordioxid für die Testkeime <i>S. diastaticus</i> (oben) und <i>E. coli</i> (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur	74
Abb. 49: Übersicht zu den MLK-Werten von Chlordioxid für die Testkeime <i>L. brevis</i> (oben) und <i>A. pasteurianus</i> (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur	75
Abb. 50: Übersicht zu den Messunsicherheiten bei der photometrischen Quantifizierung von FAC in Anolytanwendungslösungen von ECA-1 (oben) und ECA-2 (unten) mit c(FAC) = 3 mg/L	76
Abb. 51: Übersicht zu den Messunsicherheiten bei der photometrischen Quantifizierung von FAC in Anolytanwendungslösungen von ECA-1 (oben) und ECA-2 (unten) mit c(FAC) = 1 mg/L	77

Abb. 52: Darstellung der Versuchsdurchführung zur Quantifizierung der volumenspezifischen Absolutzehrung der Ausmischwässer am Beispiel von Modellwasser I.....78

## Tabellen

Tab. 1: Aktuelle Empfehlungen nach AiF IGF 487 ZN zur Anwendung von Anolyt und Chlordioxid.....	15
Tab. 2: Anforderungen (TrinkwV) und verfahrenstechnische Empfehlungen für Prozesswasser in der Brau- und Getränkeindustrie .....	16
Tab. 3: Reinigungs- und Desinfektionsmedien für CIP-Prozesse nach [Manger H.-J., 2013] .....	18
Tab. 4: Nährmedienübersicht .....	28
Tab. 5: physikalisch-chemische Charakterisierung der zum Einsatz kommenden ECA-Anolyte sowie Chlordioxidkonzentrate .....	33
Tab. 6: Bestandteile des Standardhartwassers .....	33
Tab. 7: Ergebnisse der FES - Elementanalyse der verwendeten Stahlbleche aus 1.4301 und 1.4404 in %(m/m) .....	34
Tab. 8: physikalisch-chemische Charakterisierung der für das F&E-Vorhaben konzipierten Modellwässer – Teil I.....	37
Tab. 9: physikalisch-chemische Charakterisierung der für das F&E-Vorhaben konzipierten Modellwässer – Teil II.....	38
Tab. 10: Übersicht zu den Einsatzkonzentrationen von freiem Chlor (FAC) und Chlordioxid (ClO <sub>2</sub> ) mit mittlerer Hemmwirkung .....	59
Tab. 11: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers I vor und nach dem Autoklavieren .....	79
Tab. 12: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers II vor und nach dem Autoklavieren .....	79
Tab. 13: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers I vor und nach der Sterilfiltration.....	80
Tab. 14: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers II vor und nach der Sterilfiltration.....	80
Tab. 15: Gegenüberstellung des TOC des Modellwassers I vor und nach der Sterilfiltration.....	80
Tab. 16: Bestimmung der notwendigen Thiosulfatmenge zur Inaktivierung spezifischer FAC-Konzentrationen .....	81
Tab. 17: Bestimmung der notwendigen Thiosulfatmenge zur Inaktivierung spezifischer Chlordioxidkonzentrationen .....	81
Tab. 18: Bestimmung der notwendigen Dosiermengen für 1n NaOH und HCl zur pH-Werteinstellung von Anolytanwendungslösungen .....	81
Tab. 19: Bestimmung der notwendigen Dosiermengen für 1n NaOH und HCl zur pH-Werteinstellung von Chlordioxidanwendungslösungen .....	82
Tab. 20: Darstellung des Versuchsplans zur Aufstellung einer Dosis-Wirkungs-Matrix für ECA-Anolyt gegenüber den ausgewählten Testkeimen .....	82

Tab. 21: Darstellung des Versuchsplans zur Aufstellung einer Dosis-Wirkungs-Matrix für Chlordioxid gegenüber den ausgewählten Testkeimen.....	83
Tab. 22: Übersicht zu den Transfermaßnahmen .....	84
Tab. 23: Übersicht zum spezifischen Personaleinsatz der einzelnen Arbeitspakete (AP) an den Forschungsstellen (Fst.) 1 und 2 .....	89

## 1. Problemstellung

Wie für Lebensmittel im Allgemeinen erfolgt auch für Getränke verbraucherseitig die Qualitätsbewertung auf der Basis des Zusammenwirkens aller wertbildenden Produkteigenschaften. Neben Geschmack, Geruch und Mundgefühl hat bei Getränken der optische Eindruck in Form von Farbe und, falls herstellerseitig nicht anders deklariert, vor allem Trübungsfreiheit einen hohen Stellenwert.

Um diesen Anforderungen gerecht werden zu können, müssen Getränke nicht nur chemisch-physikalisch, sondern in entscheidendem Maße, trotz des Verzichts auf chemische, teils konservierende Zusätze, mikrobiologisch stabil sein. Bestandsaufnahmen in der Brauindustrie haben gezeigt, dass kundenseitig ca. 50 % der produktbezogenen Reklamationen auf mikrobielle Kontaminationen zurückgeführt werden können [Back W., 2003]. Demnach ist ein guter Hygienestatus von Produktionsanlagen und Anlagenteilen mit direktem Kontakt zu den Komponenten der an Handel und Kunden abgegebenen Fertigverpackung (Getränk, Flasche, Verschluss) eine dringend erforderliche Prämisse.

In diesem Zusammenhang sind automatisierte und schrittweise ausgeführte alkalische und/ oder saure Reinigungsmaßnahmen Stand der Technik, um vorwiegend optisch sichtbare Verunreinigungen auf Basis von Produktresten bzw. anorganischen Ablagerungen als potentielle Nährböden für Biofilme und den darin vergesellschafteten Mikroorganismen zu beseitigen [Czechowski M.H., 1992]. Für sensible Produktionsbereiche mit direktem Kontakt zum Getränk und zu dessen unmittelbaren Vorstufen sind diese Reinigungsprozesse um einen desinfizierend wirkenden Arbeitsschritt erweitert.

Bei den klassischen Desinfektionsprodukten in der Getränkeindustrie handelt es sich allgemein um wässrige Lösungen, die neben dem eigentlichen Wirkstoff verschiedene Nebenbestandteile wie Stabilisatoren und Lösevermittler enthalten. Neben quaternären Ammoniumverbindungen, Biguaniden, Alkoholen und Halogenessigsäuren dominieren heutzutage im Bereich der automatisierten CIP-Prozesse oxidativ wirkende Produkte auf der Basis von Aktivchlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid oder Peroxyessigsäure [Briggs D.E., 2004].

Anwendung finden diese Medien in den Bereichen Füllerreinigung und –desinfektion, Frischwasserspritzung in Flaschenreinigungsmaschinen, Rinsen von Einwegflaschen,

Hochdruckeinspritzung (HDE) vor dem Verschleißer, Vollgutduschen, Bandschmierung und Oberflächendesinfektion von Tank- und Rohrleitungssystemen.

Vor-Ort erzeugte, Chlor-basierte Desinfektionsmedien wie Anolyt und Chlordioxid werden überwiegend elektrolytisch bzw. nasschemisch aus Chlorid-haltigen Lösungen erzeugt. Somit bedingt die Applikation dieser Medien gegenüber metallischen Werkstoffen und deren Korrosionsbeständigkeit eine synergetische Belastung von oxidativem Potential und Chlorid. Erschwerend wirkt in diesem Zusammenhang, dass Anolyte und Chlordioxid-Lösungen gerade im Hinblick auf korrosionsrelevante, physikalisch-chemische Parameter wie pH-Wert, Redoxpotential und Chloridgehalt auf Grund der verschiedenen am Markt verfügbaren Herstellungsverfahren eine stark variierende Mediengruppe widerspiegeln [Reimann S., 2012]. Erste Anstrengungen die zuvor genannte Mediengruppe in für die Brau- und Getränkeindustrie relevanten Werkstoff-Medien-Kombinationen mit CrNi(MO)-Stählen systematisch auf Korrosivität zu überprüfen, wurden in AiF IGF 487 ZN unternommen.

Zusammenfassend führten die vorliegenden Ergebnisse des Vorläuferprojekts zu der Einschätzung, dass bei Einhaltung der nachstehend tabellarisch zusammengefassten Einsatzbedingungen (s. Tab. 1) von Anolyt und Chlordioxid Korrosion an überwiegend in Produktionsanlagen der Brau- und Getränkeindustrie verwendeten CrNi-Stählen (1.4301 und 1.4404) sowie höher legierten Werkstoffen (1.4571) bei intakter Werkstoffoberfläche nahezu ausgeschlossen werden kann.

**Tab. 1: Aktuelle Empfehlungen nach AiF IGF 487 ZN zur Anwendung von Anolyt und Chlordioxid**

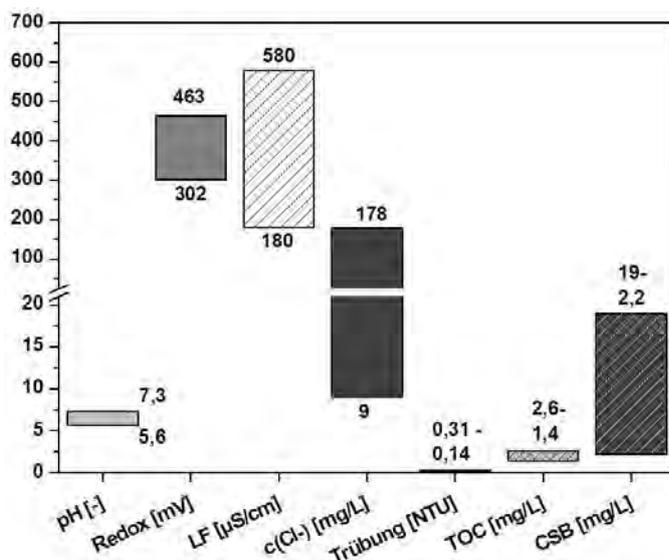
<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Grenzwert</b>
Freies Chlor/ Chlordioxid	[mg/L]	5-30
Chlorid	[mg/L]	≤ 220
Temperatur	[°C]	≤ 20
pH-Wert	[-]	≥ 5
TOC	[mg/L]	≤ 4
Kontaktzeit	[min]	≤ 30

Des Weiteren bestätigten die Ergebnisse des Forschungsprojekts, dass bei der Desinfektion mit Anolyt Prozesszustände in denen erhöhte Medientemperaturen (> 50°C) und eine Gas/Flüssigkeitsphasengrenze in den Produktionsanlagen auftreten zwingend vermieden werden sollten. Das Zusammenwirken von Temperatur und Phasengrenze führt bei der Applikation von wässrig formulierten Anolyt-Anwendungslösungen zu Chlorausgasungen. Bei der anschließenden Kondensation des Wasserdampfs an

kühleren Anlagenoberflächen und der Rücklösung von Chlorgas in den Wassertropfen kommt es zu zum Teil drastischen Aufkonzentrationen an freiem Chlor und Chlorid, wodurch Lochkorrosion induziert werden kann.

**Tab. 2: Anforderungen (TrinkwV) und verfahrenstechnische Empfehlungen für Prozesswasser in der Brau- und Getränkeindustrie**

Parameter	Einheit	Anforderungen Trinkwasser	Empfehlungen Prozesswasser
pH	[-]	6,5-9,5	6,5-9,5
Trübung	[NTU]	1,0	0-0,5
Gesamthärte	[°GH]	-	2,8 - 5,0
	[ppm CaCO <sub>3</sub> ]	-	50 - 90
Eisen	[ppm]	0,2	< 0,1
Mangan	[ppm]	0,05	< 0,05
Natrium (Na <sup>+</sup> )	[ppm]	200	0-200
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	[ppm]	250	0-50
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	[ppm]	240	0-240
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	[ppm]	0,5	0-0,1
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	[ppm]	50	0-50



**Abb. 1: VLB-Ergebnisse der Prozesswassercharakteristik von Produktionsstandorten der Getränkeindustrie**

Unberücksichtigt in AiF IGF 487 ZN blieb hingegen der Einfluss der Oberflächentopografie und -chemie von CrNi(Mo)-Stählen auf deren Korrosionsbeständigkeit in Systemen mit Anolyt und Chlordioxid. Der in anderen Elektrolyt/Werkstoffkombinationen [Bode U., 2006; Scheidegger R., 1980] nachgewiesene negative Einfluss dieser Faktoren führt zu der Annahme, dass für die formulierten Anwendungsempfehlungen aus Tab. 1 ein Ausbleiben von Korrosion in den

Bereichen von Schweißnähten und optisch sichtbaren Veränderungen der Passivschicht (Anlauffarben) sowie von Spaltkorrosion in willkürlich wie konstruktiv bedingten Spalten nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Anolyt- und Chlordioxidkonzentrate werden nach elektrolytischer bzw. nasschemischer Erzeugung auf eine definierte Anwendungskonzentration verdünnt. Das in diesem Zusammenhang zur Anwendung kommende Prozesswasser spiegelt in den eigentlichen Anwendungslösungen von Anolyt und Chlordioxid den wesentlichen Volumenanteil, zumeist > 90 % (v/v), wieder.

In der Brau- und Getränkeindustrie gibt es für Prozesswässer im Hinblick auf Parameter wie z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit u.a. mit Ausnahme der Trinkwasserkonformität keine weiteren Vorgaben, lediglich verfahrenstechnische Empfehlungen (s.Tab. 2).

Dies erklärt auch die in Abb. 1 dargestellte Divergenz von Prozesswässern an verschiedenen Produktionsstandorten der Getränkeindustrie. Inwiefern unterschiedliche Ausmischwasserqualitäten im Rahmen ihrer Spannweiten für Parameter wie pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit (Salzfracht in Form von Ionenzusammensetzung und Stoffmenge) u.a. einen zusätzlichen Einfluss auf die Beständigkeit von CrNi(Mo)-Stählen, vor allem in Bereichen geschädigter bzw. chemisch veränderter Oberflächen, ausüben, ist gleichermaßen ungeklärt.

## **2. Zielstellung**

Ziel des Forschungsprojektes AiF IGF 18230 N, aufbauend auf den Ergebnissen von AiF IGF 487 ZN, ist der langfristige und sichere Einsatz von vor-Ort erzeugten und Chlorbasierten Desinfektionsmedien in der Getränkeindustrie. Im Fokus der Untersuchungen stand dabei die Bewertung der Einflüsse von Oberflächentopografie und –chemie von Edelstahl sowie der standortspezifischen Verdünnungswasserqualität hinsichtlich des Auftretens von Loch- und Spaltkorrosion an CrNi(Mo)-Stählen bei Kontakt mit Anolyt- bzw. Chlordioxid-Anwendungslösungen.

## **3. Wissenschaftlich-technische Grundlagen**

Moderne Produktionsanlagen der Brauindustrie wie z.B. Gär- und Lagertanks, die Einzelaggregate zur Würzebereitung, Wärmeübertrager, Füllmaschinen und

Rohrleitungsnetze lassen sich prinzipiell nur noch automatisiert reinigen und desinfizieren [Manger H.-J., 2013].

Vereinfacht dargestellt, werden dabei die zum Einsatz kommenden alkalischen und/ oder sauren Reinigungs- und Desinfektionsmedien nacheinander im Kreislauf durch die jeweiligen Produktionsanlagen bzw. deren Baugruppen gefördert.

Die Trennung zwischen den Medien wird zumeist auf der Basis von Zwischenspülungen realisiert. Einleitend, zur Entfernung von Produktresten, sowie abschließend erfolgen weitere Spülschritte. Die dabei anfallenden Zwischenspül- und Nachspülwässer können gestapelt und im folgenden CIP-Zyklus als Vor- bzw. Zwischenspülwasser, soweit es deren Kontaminationsgrad zulässt, wiederverwendet werden.

Die im Zusammenhang mit automatisierten Reinigungs- und Desinfektionsprozessen innerhalb der Brau- und Getränkeindustrie zum Einsatz kommenden Medien sind im Hinblick auf ihre Anwendungskonzentrationen in der nachstehenden Tab. 3 zusammenfassend dargestellt.

**Tab. 3: Reinigungs- und Desinfektionsmedien für CIP-Prozesse nach [Manger H.-J., 2013]**

Medien	wesentliche Inhaltsstoffe	Konz. [% (m/m)]
Reinigungslauge	NaOH + (Additive <sup>1</sup> )	1,5-2,0
	NaOH + (NaOCl, Additive <sup>2</sup> )	2,0-3,0 (pH > 9,0)
saure Reinigungsmittel	HNO <sub>3</sub> und/ oder H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0-1,5
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>3</sup>	-
	Gluconsäure	-
Desinfektionsmittel	Peroxyessigsäure	0,1-0,3
	Chlordioxid	≤ 0,4 <sup>4</sup>
	Anolyt & ECA-Lösungen	-

**1 Additive: vor allem Polyphosphate, Silikate, z.T. Entschäumer zur Verbesserung der Reinigungswirkung und zur Schaumdämpfung**

**2 Für die Intensivreinigung werden O<sub>2</sub>-abspaltende Reinigungsverstärker oder auch teilweise aktivchlorhaltige, alkalische Reiniger auf der Basis von Natriumhypochlorit angeboten.**

**3 Bei schwefelsäurehaltigen Produkten muss bei Temperaturen ≥ 20°C bei den meisten Edeltählen mit Korrosion gerechnet werden.**

**4 Konzentrationsangabe in [mg/L]**

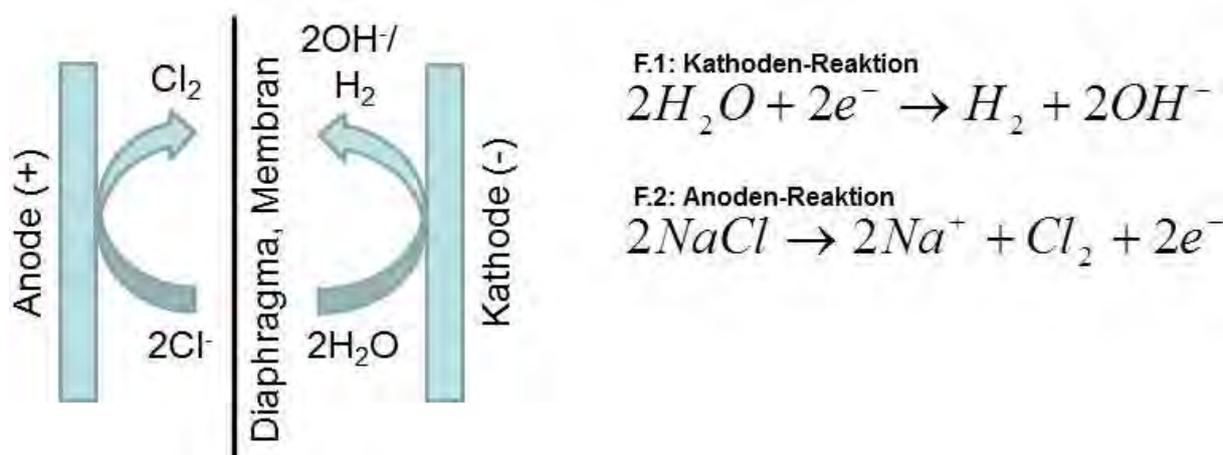
### 3.1. Desinfektion

Im Bereich der Herstellung von Bier, alkoholfreien und ggf. karbonisierten Getränken haben sich im Hinblick auf die Desinfektion als Bestandteil automatisierter CIP-Prozesse, im Besonderen im Bereich der Abfüllung, innerhalb des letzten Jahrzehnts die oxidativ wirkenden und zum Teil vor-Ort erzeugte Desinfektionsmittel wie Chlordioxid bzw. Aktivchlor zu Ungunsten thermischer Verfahren z.B. der Heißwasserschwallung durchgesetzt [Agius G. et al, 2004; Dirksen J., 2003]. Weitere Anwendungsbereiche lassen sich in Form der Frischwasserspritzung in Flaschenreinigungsmaschinen, dem Rinser von Einwegfülllinien, der HDE vor dem Verschleißer, Vollgutduschen und als Bestandteil der Bandschmierung zusammenfassen.

#### 3.1.1. ECA-Anolyt

Die apparative Grundlage für die vor-Ort-Erzeugung Chlor-basierter Desinfektionsmedien bilden überwiegend durch Membranen geteilte Elektrolysezellen. Als Betriebsmittel wird zumeist eine Sole auf der Basis von Natriumchlorid eingesetzt.

Anodenseitig wird das anteilige Chlorid der Sole durch anodische Oxidation zu Chlor umgesetzt. Die in diesem Zusammenhang freiwerdenden Elektronen werden im wassergespeisten Kathodenraum an der assoziierten Elektrode unter Bildung von Hydroxid-Ionen verbraucht (s. Abb. 2).



**Abb. 2: Verfahrensprinzip der Chlorelektrolyse mit geteilter Elektrolysezelle**

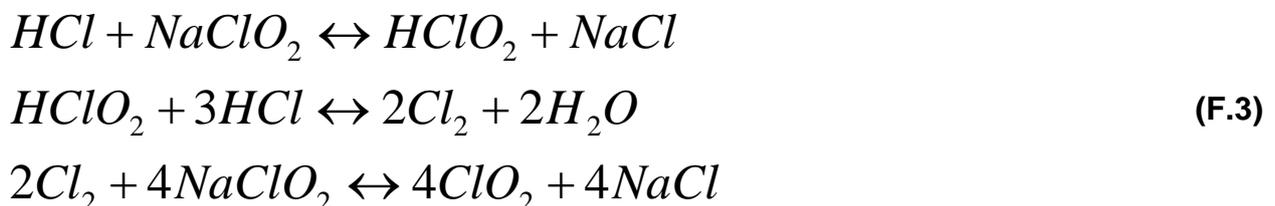
In Abhängigkeit der baulichen Ausführung der Elektrolysezellen sowie der Betriebsvariablen Flussrate, Flüssigkeitsdruck, Stromdichte und –spannung resultieren pH-saure Anolyt-Konzentrate mit großen Schwankungsbreiten in Bezug auf die

Konzentrationen an frei verfügbarem Chlor (FAC) und assoziiertem Chlorid. Für den Einsatz innerhalb von Reinigungs- und Desinfektionsprozessen werden die Analytkonzentrate ggf. im pH-Wert neutralisiert und mit dem standortspezifischen Prozesswasser des Anwenderbetriebes auf Konzentrationen von 0,5 bis 10 mg FAC/ L verdünnt.

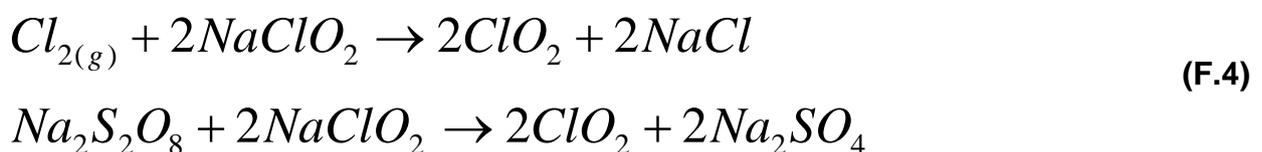
Ein genereller Nachteil Chlor-basierter Desinfektionsmedien und so auch von ECA-Anolyten ist die Abnahme der antimikrobiologischen Wirksamkeit definierter Volumenäquivalente über die Zeit auf Grund von Zehrungsverlusten des Chlors [Al-Haq M. et al, 2005; Hricova D. et al, 2008]. Diese können im Wesentlichen auf Chlorausgasungen in Abhängigkeit von pH-Wert und Bewegungseinflüssen zurückgeführt werden [Len S.-V. et al, 2002]. Weitere Einflussgrößen sind die Autolyse von hypochloriger Säure/ Hypochlorit zu Chlorat [Adams L.C. et al, 1992; Bolyard M., 1992; Gordon G. et al, 1993] sowie deren Wechselwirkungen mit einer möglichen Begleitorganik [Oomori T. et al, 2000; Roeske W., 2003; Tan H. et al., 2011]. Tageslicht und erhöhte Temperaturen wirken in diesem Zusammenhang als Promotoren [Nowell L. H., 1992].

### 3.1.2. Chlordioxid

Marktverfügbare Anlagen zur vor-Ort-Erzeugung von Chlordioxid basieren überwiegend auf dem Salzsäure-Chlorit-, dem Peroxodisulfat-Chlorit- bzw. dem Chlor-Chlorit-Verfahren. Das erstgenannte Verfahren basiert auf dem Ansäuern einer wässrig formulierten Natriumchloritlösung, wobei instabile chlorige Säure ( $\text{HClO}_2$ ) entsteht, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Chlordioxid disproportioniert. Ein möglicher Reaktionsverlauf wird in F.3 wiedergegeben.



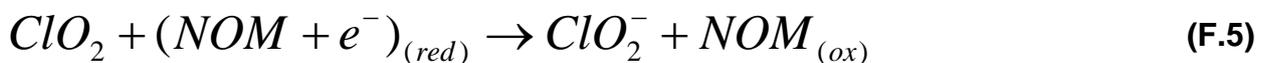
Bei den Peroxodisulfat/Chlor-Chlorit-Verfahren erfolgt in wässrig formulierter Lösung die Oxidation des verfügbaren Chlorits zu Chlordioxid (F.4).



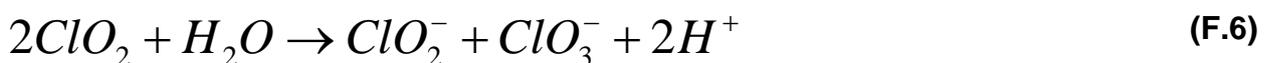
Weitere Unterschiede zeigen sich vor allem in der Reaktionskinetik und der Stabilität der resultierenden Chlordioxidlösungen. Während beim Salzsäure-Chlorit-Verfahren die Ausmischung der Reaktanten zu einer sofortigen Chlordioxidbildung führt, benötigt das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren bis zur Einstellung der Sollkonzentration ca. 24 Stunden.

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist Chlordioxid ein äußerst selektives Oxidationsmittel, das nicht chlorierend wirkt. Demnach ergeben sich gegenüber Aktivchlor bezüglich Zehrung und daraus z.T. hervorgehenden Desinfektionsnebenprodukten (DNP) signifikante Unterschiede. Entsprechend den Angaben der Literatur [Hoigne J., 1994; Kunzmann Ch., 2007; Tan H. et al, 2011] erfolgt keine Substitution an aktivierten C-H- und N-H-Bindungen sowie keine Addition an C-C-Mehrfachbindungen. Dies bedingt eine nahezu vollständige Unterdrückung der Bildung von Trihalogenmethanen (THM), von Chlorphenolen bzw. -aminen.

In Gegenwart oxidierbarer organischer sowie anorganischer Substanzen wie Eisen (II)- und Mangan (II)-Ionen, Nitrit, Schwefelwasserstoff, Sulfiden und phenolischen Verbindungen erfolgt die Reduktion des Chlordioxids zu Chlorit (s. F. 5).

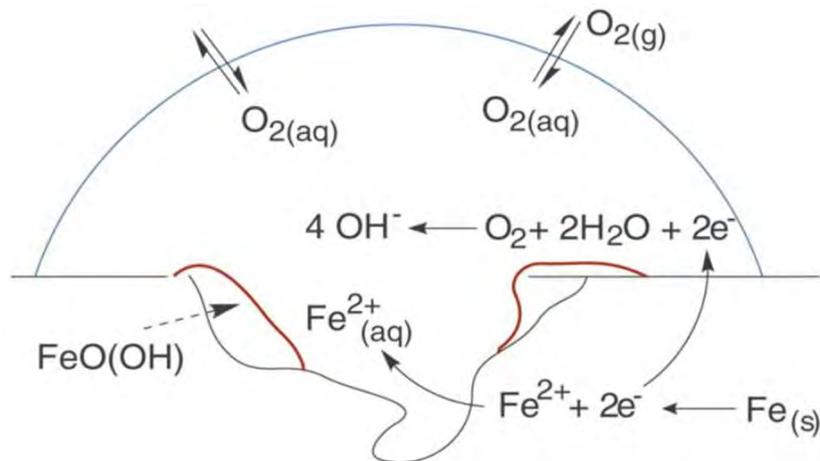


In Abwesenheit oxidierbarer anorg. sowie org. Substanzen disproportioniert Chlordioxid in wässrigen Lösungen beschleunigt durch Licht, Wärme und Alkalität zu Chlorit und Chlorat (s. F. 9) [Kunzmann Ch., 2007]



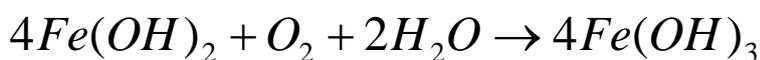
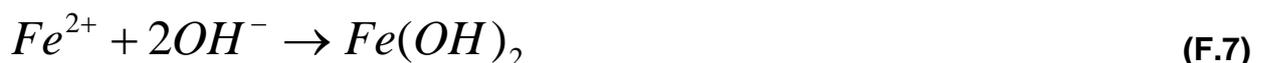
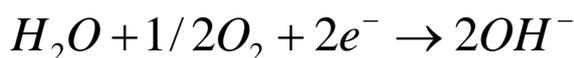
### 3.2. Korrosion

Entgegen allgemeiner Annahmen und Formulierungen wie z.B. „nicht rostender Stahl“ ist Korrosion bzw. die Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe, so auch für CrNi(Mo)-Stähle keine feststehende Materialeigenschaft, sondern vielmehr ein an der Kontaktfläche des Systems Werkstoff/ Elektrolyt initiiertes Vorgang der entscheidend durch die Prozessparameter, die Elektrolyteigenschaften sowie die Topografie und chemische Zusammensetzung der Werkstoffoberfläche geprägt wird.



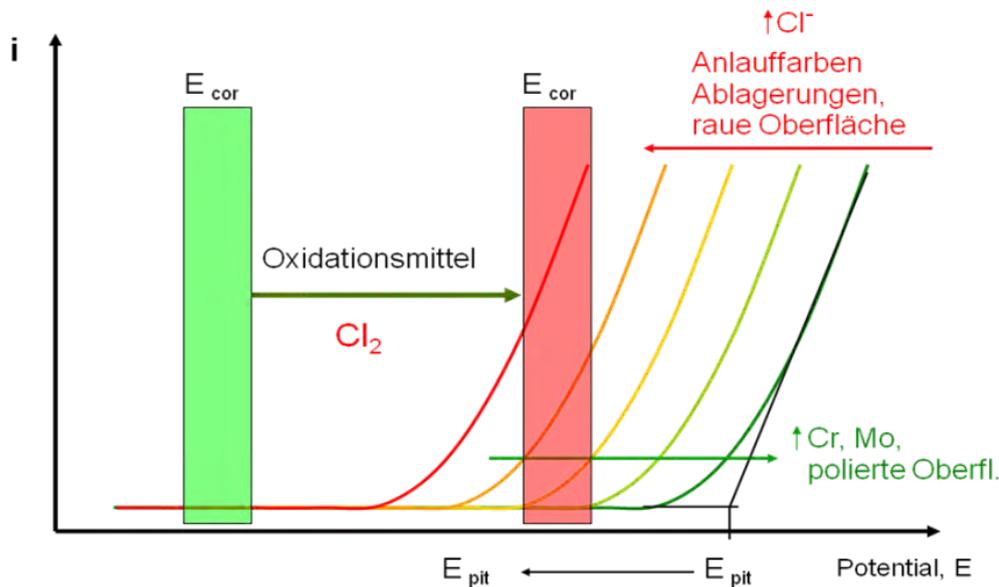
**Abb. 3: Reaktionsschema des Eisens bei Kontakt mit neutralem, sauerstoffhaltigem Elektrolyten**

Abb. 3 veranschaulicht in diesem Zusammenhang die anodischen und kathodischen Teilreaktionen, bei denen durch elektrolytische Metallauflösung Eisen(II)-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) aus der Werkstoffoberfläche in den Elektrolyten abgegeben werden und die assoziierten Elektronen ( $e^-$ ) in Richtung Kathode wandern. An der Kathode erfolgt die Reduktion des gelösten Sauerstoffs. Als Vorstufe der Rostbildung geht aus den beschriebenen Teilreaktionen Eisen(II)hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) hervor, dass durch weiteren im Wasser gelösten Sauerstoff aufoxidiert und durch Wasserabgabe in Form von Eisen(III)oxidhydroxid ausgefällt wird.



Die Beständigkeit von CrNi(Mo)-Stählen liegt in der sogenannten Passivität begründet. Man bezeichnet damit ein Verhalten, bei dem sich über einen mehr oder weniger weiten Potentialbereich bei Verschiebung des Potentials keine Veränderung der beobachteten Stromdichte ergibt. Diese Eigenschaft ist im Wesentlichen auf die spontane Ausbildung einer auf Chromdioxid bzw. Chromhydroxid basierenden, wenige Atomlagen umfassenden, homogenen Passivschicht in oxidierender Umgebung zurückzuführen.

Dennoch steigt ab einem bestimmten Potential ( $E_{krit.}$ ) die Stromdichte stark an und man beobachtet im Resultat Korrosion.



**Abb. 4: Prinzipsdarstellung des Korrosionsverhaltens nichtrostender Stähle**

Entsprechend Abb. 4 ergibt sich für die Lage dieses kritischen Potentials eine Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung und der Oberflächengüte des metallischen Werkstoffes sowie dem Ionenverhältnis, unter Hervorhebung der Chloridkonzentration, des den Werkstoff umgebenden Elektrolyten [Bode U., 2006; Moayed M.H., 2005; Yang Q., 2000]. Die Potentialdifferenz zwischen kritischem Korrosionspotential und freiem Korrosionspotential (Ruhepotential = OCP) bestimmt die spezifische Beständigkeit des Werkstoffes in einem Medium.

Neben dieser grundsätzlichen Beschreibung des Korrosionsverhaltens gibt es auch konstruktive Aspekte, die das Verhalten von nichtrostenden Stählen beeinflussen.

Dies betrifft besonders die sogenannte Spaltkorrosion. Konstruktiv bedingte oder im Betrieb entstandene Spalte werden im Vergleich zu freiliegenden Oberflächen weniger durchströmt. Der in diesem Zusammenhang eintretende gehinderte Austausch des Mediums im Spalt mit dem Hauptelektrolyten führt in Abhängigkeit der für das jeweils vorliegende Korrosionssystem spezifischen „kritischen Spaltbreite“ zur Ausbildung von sogenannten Belüftungselementen. Daher ist der Sauerstoffgehalt des im Spalt befindlichen Mediums gegenüber dem frei fließenden Hauptelektrolyten erniedrigt. An Metallen, die oxidische Schutzschichten bilden, wie z.B. nicht rostende Stähle führt dieser Sauerstoffmangel zu einem Abbau der Passivschicht und zur Ausbildung von

Potentialdifferenzen zwischen frei überströmter Oberfläche und Spaltboden, die zwangsläufig eine anodische Auflösung des Metalls (Korrosion) im Spaltbereich zur Folge haben. Die Kathode bildet sich an der besser belüfteten überströmten Oberfläche aus.

Die Anreicherung von Wasserinhaltsstoffen, insbesondere von Chloridionen im Spaltelektrolyten beschleunigt den zuvor beschriebenen Vorgang. Da der Stoffaustausch zwischen Spaltelektrolyt und dem frei fließenden Hauptelektrolyten behindert ist, resultiert über die Zeit ein Konzentrationsgradient für entstehende Korrosionsprodukte. Die Freisetzung von Wasserstoffionen im Zuge der Hydrolyse der Korrosionsprodukte führt innerhalb des Spalts auf Basis einer pH-Absenkung zu einer beschleunigten anodischen Auflösung und zum Ausbleiben der Repassivierung [Bode U., 2006; Scheidegger R., 1980].

Die Negativwirkung von Säuren beruht in diesem Zusammenhang auf dem zuvor beschriebenen Wirkungsprinzip. Häufig ist eine gewisse Inkubationszeit für das Auftreten von Spaltkorrosion zu beobachten. Beachtenswert ist weiterhin, dass auch Spalte, die zwischen Metall und Nichtmetall gebildet werden, zu Spaltkorrosion führen können. Das Spaltkorrosionspotential ist immer negativer als das Lochkorrosionspotential glatter Flächen unter gleichen Bedingungen.

Weiterhin haben Anlauffarben einen erheblichen negativen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von nichtrostendem Stahl. Sie können unter anderem beim Schweißen infolge der Hitzeeinwirkung und unvollständiger oder fehlender Schutzgasführung entstehen. Hierbei handelt es sich um ungewollte, nicht schützende Oxid-, Karbid-, Sulfid- und/oder Zunderschichten im Bereich der Wärmeeinflusszone, die sich aus den Legierungselementen des Stahls bilden. Diese Schichten verhindern die Passivierung der Stahloberfläche. Durch die Ausscheidung von Legierungsbestandteile und die daraus resultierende Verarmung an Legierungselementen unterhalb der Anlauffarben, wird der Stahl in diesem Bereich anfällig für korrosive Prozesse. Zusätzlich können Spalte zwischen Zunder und Metalloberfläche entstehen, in denen es zu Spalteffekten kommen kann.

## 4. Material und Methoden

### 4.1. Übersicht zu den Analyseverfahren

#### 4.1.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Desinfektionsmedien und Bildung von Desinfektionsnebenprodukten\*

Für die Charakterisierung der Desinfektionsmedien, wurden die vorliegenden Konzentrate auf ihre Zusammensetzung hin überprüft. Hierbei galt den Parametern freies Chlor (FAC = **F**ree **A**vailable **C**hlorine) und Chlordioxid ( $\text{ClO}_2$ ) besondere Aufmerksamkeit, da auf der Grundlage dieser Daten Mischungsverhältnisse beziehungsweise Verdünnungsfaktoren bestimmt und die Zugabemengen von Konzentrat und Ausmischwasser errechnet wurden, die zur Herstellung der Anwendungslösungen mit den geforderten Konzentrationen führten. Weitere relevante Parameter waren der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit.

Wie in den Absätzen 3.1.1. und 3.1.2. beschrieben wurde, ist die Bildung von Nebenprodukten ein genereller Nachteil bei der Applikation von Chlor-basierten Desinfektionsmedien.

Bei den auf Aktivchlor basierenden ECA-Anolyten hat eine nicht näher spezifizierte Begleitorganik in den Ausmischwässern der Konzentrate einen nachgewiesenen Einfluss.

Als Oxidationsmittel, das im Gegensatz zu ECA-Anolyten nicht chlorierend wirkt, haben bei der Anwendung von Chlordioxid vorhandene (an)organischer, oxidierbare Rückstände bzw. Inhaltsstoffe des Ausmischwassers eine zehrende, nebenproduktbildende Wirkung.

In diesem Zusammenhang wurden innerhalb des vorliegenden F&E-Vorhabens sowohl für die Konzentrate der Desinfektionsmedien als auch deren Anwendungslösungen die Parameter Chlorid, Chlorit und Chlorat quantifiziert.

<b>Freies Chlor (FAC)/ Chlordioxid</b>	<b>DPD-Methode, photometrisch</b>
<b>Chlorid/ Chlorit/ Chlorat</b>	<b>EN ISO 10304 – 1 - D19 (Ionenchromatografie)</b>
<b>pH-Wert/ Leitfähigkeit</b>	<b>DIN 38 404 – C5/ EN 27 888</b>
<b>Redoxpotential</b>	<b>Multimeter **</b>

#### 4.1.2. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Ausmischwässer\*

Für die Charakterisierung der Ausmischwässer wurden parameterspezifisch nachstehend zusammengefasste Analysen eingesetzt:

<b>pH-Wert</b>	<b>DIN EN ISO 10523 (C5): 2012-04</b>
<b>Leitfähigkeit (elektr.)</b>	<b>DIN EN 27888 (C8): 1993-11</b>
<b>TOC</b>	<b>DIN EN 1484 (H3): 1997-08</b>
<b>Ammonium</b>	<b>Dr. Lange LCK 304</b>
<b>Calcium</b>	<b>DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2005-02</b>
<b>Kalium</b>	<b>DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2005-02</b>
<b>Magnesium</b>	<b>DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2005-02</b>
<b>Natrium</b>	<b>DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2005-02</b>
<b>Chlorid</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07</b>
<b>Nitrat</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07</b>
<b>Sulfat</b>	<b>DIN EN ISO 10304-1 (D20): 2009-07</b>
<b>Säurekapazität <math>KS_{4,3}</math>(m-Wert)</b>	<b>DIN 38409 (H7): 2005-12</b>
<b>Säurekapazität <math>KS_{8,2}</math>(p-Wert)</b>	<b>DIN 38409 (H7): 2005-12</b>

#### 4.1.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit\*

Die Bestimmung der antimikrobiologischen Wirksamkeit erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 1276: 2009 in Form der Durchführung so genannter Log-Stufen-Reduktionstests. Die Basis dieser Tests bildeten Verdünnungsreihen aus definierten Suspensionen vegetativer Zellen von:

- a) *Saccharomyces diastaticus*,
- b) *Lactobacillus brevis*,
- c) *Acetobacter pasteurianus* und
- d) *Escherichia coli* (s. Abb. 5).

Die verwendeten Mikroorganismen sind Teil der VLB-Stammsammlungen.

Zu Beginn wurde 1 mL der Mikroorganismensuspension in 99 mL der jeweils auf ihre Desinfektionswirkung hin zu überprüfende ECA-Analyt- bzw. Chlordioxid-Anwendungslösung überführt. Die Einwirkzeit der Desinfektionsmedien betrug 5 Minuten. Zur anschließenden Inaktivierung verbliebener Chlor- bzw. Chlordioxidrestgehalte wurde 1 mL des zuvor beschriebenen Gemisches in 9 mL einer Natriumthiosulfat-Lösung

überführt. Danach erfolgten weitere 1/10-Verdünnungsschritte auf Basis von Standard-Hartwasser.

Parallel zu der zuvor genannten Verdünnungsreihe erfolgte eine Kontrollmessung. Dabei wurde 1 mL der Mikroorganismensuspension in 99 mL Standard-Hartwasser anstelle der Desinfektionsanwendungslösung überführt. Die weiteren Verfahrensschritte (Inaktivierung, Verdünnungsstufen) verliefen äquivalent.

Im Anschluss daran wurden jeweils 10 mL der einzelnen Verdünnungsstufen der Wirksamkeitsmessreihe und der Kontrollmessung membranfiltriert (Merck MilliPore 0,45 µm) und entsprechend Tab. 4 auf verschiedenen Nährmedien für 48 Stunden bei 26 °C inkubiert.

Final erfolgte die Auszählung entsprechend gebildeter KBEs zum Ende der Inkubation. Auf Basis der Summe der KBE wurde unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnungsstufen aus der Kontrollmessung die Ausgangs- und aus der Wirksamkeitsmessreihe die Endkeimbelastung berechnet. Nach F. 8:

$$\log(C_0) - \log(C_1) = \text{MLK - Wert} \quad (\text{F.8})$$

mit  $C_0$  = Ausgangssporenbelastung und  $C_1$  = Endsporenbelastung resultiert die Quantifizierung der mikrobiologischen Wirksamkeit in Form des MLK-Werts.

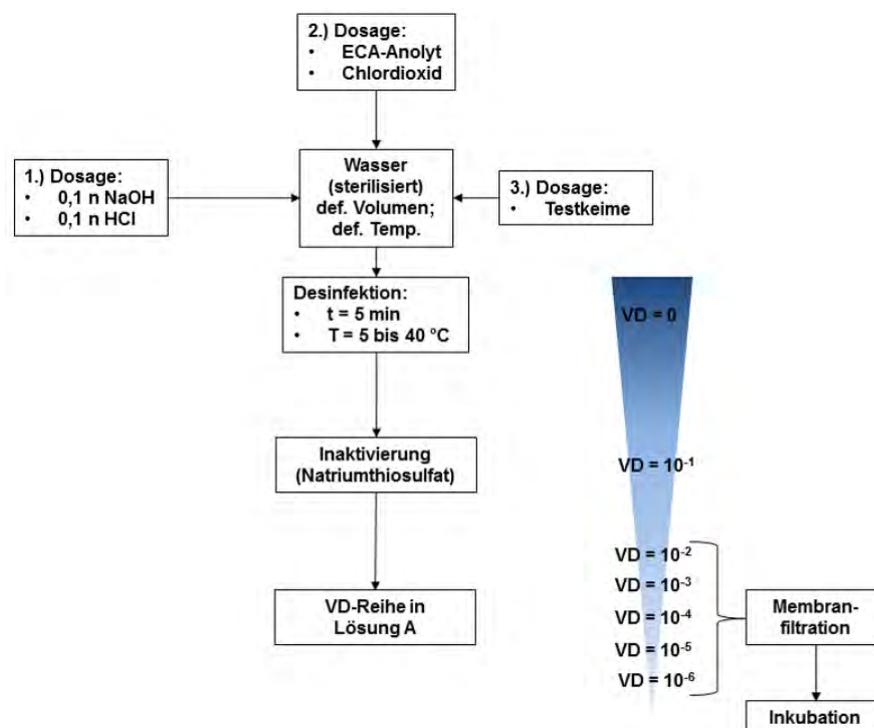


Abb. 5: Verdünnungsreihe zur MLK-Wert-Bestimmung

**Tab. 4: Nährmedienübersicht**

Testkeim	Nährmedium
Saccharomyces diastaticus	YED-Agar
Lactobacillus brevis	YED-Agar
Acetobacter pasteurianus	MRS-Agar
Escherichia coli	St1-Agar

#### 4.1.4. Auslagerungsversuche\*\*

Das Langzeitverhalten der Korrosionssysteme wurde in Auslagerungsversuchen beobachtet, ohne ein externes Potential anzulegen. Diese Experimente kommen den realen Bedingungen am nächsten.

Die Auslagerungsversuche fanden in 2 Liter Glasgefäßen bei 50 °C statt. Die Auslagerungszeit betrug 20 – 30 Tage. Proben sowohl mit Markerspaltbildnern als auch mit Mikrospaltbildnern wurden untersucht. Ein Teflon-Faden wurde an der Befestigungsschraube der Spaltanordnung gebunden und der Aufbau im Gefäß entsprechend Abb. 6 ausgelagert.

**Abb. 6: Auslagerungsgefäße**

Sowohl die 1.4301 Spaltanordnung als auch die PEEK Spaltanordnung waren in einem separaten Behälter vollständig in die zu untersuchenden Lösungen eingetaucht.

Die Bewertung und Auswertung der Ergebnisse der Auslagerungsversuche erfolgte durch visuelle Beurteilung. Die Konzentrationsmessung erfolgte vor und nach der Messung. Eine Abnahme der Konzentration an freiem Chlor war aufgrund der langen

Auslagerungszeit unvermeidlich. Ein Austausch der Lösungen bei den Spaltversuchen war nicht möglich, weil dies die Messung des Spaltkorrosionsstroms gestört hätte.

#### **4.1.5. Elektrochemische Untersuchungen\*\***

##### **4.1.5.1. Zur Spaltkorrosion**

Die Untersuchungen zum Einfluss von Spalten auf mögliche Korrosion bei den im vorliegenden F&E-Vorhaben ausgewählten Werkstoff/Elektrolyt-Kombinationen erfolgte durch potentiostatische Polarisationsversuche.

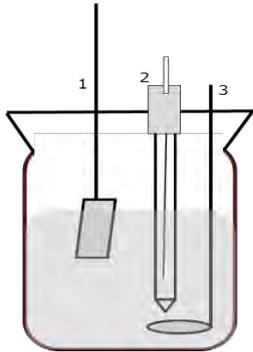
Das Korrosionsverhalten kann durch die Polarisationskurven verstanden werden, die die Beziehung zwischen dem angelegten Potenzial des untersuchten Metalls (Arbeitselektrode) und den fließenden Strömen (äquivalent zu den Korrosionsraten) darstellen. Bei der potentiostatischen Messung wird das Potential der Arbeitselektrode auf einen bestimmten, festen Wert eingestellt, während die Stromänderung gemessen wird. Das Verhalten der Passivschicht (Bildung und Abbau) kann durch die potentiostatische Polarisation gut verfolgt werden. Das Verhalten ist hauptsächlich vom Potential des Metalls bestimmt, und es können bei konstantem Potential deutliche Änderungen der Ströme auftreten.

In diesem Zusammenhang wurden an den verwendeten Prüfkörpern stufenweise potentiostatische Versuche zur Ermittlung des Durchbruchpotentials (Spaltkorrosionspotential,  $E_{\text{Spalt}}$ ) durchgeführt. Das Spaltkorrosionspotential beschreibt das Potential, ab dem Spaltkorrosion in Form eines deutlichen Stromanstiegs beobachtet werden kann.

Weiterhin wurde das freie Korrosionspotential (Ruhepotential, OCP) bestimmt. Das Ruhepotential stellt sich, je nach Werkstoff-Medien-Paarung, nach einer gewissen Zeit unter außenstromlosen Bedingungen, ein. In diesem Schritt beobachtet man die Stabilisierung der Prozesse zwischen Elektrolyt und Passivschicht der Oberfläche des Prüfkörpers unter den jeweiligen Testbedingungen.

Die Messungen wurden mit der klassischen Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode kamen die Prüfkörper in den jeweils zu untersuchenden Spaltanordnungen zum Einsatz. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode und als Bezugselektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Das Potential der Bezugselektrode

betrug + 199 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die verwendete Ag/AgCl-Elektrode.



- 1- Working electrode
- 2- Reference electrode
- 3- Counter electrode

#### **Abb. 7: klassisches Dreielektrodensystem**

Nach der Vorbereitung der Prüfkörper, wurde die Spaltanordnung in die elektrochemische Messzelle (s. Abb. 7) eingebracht.

Die Spaltanordnung wurde unmittelbar unterhalb des geschweißten Kontaktbereichs eingetaucht, um andere mögliche Korrosionsreaktionen als die an den künstlich geschaffenen Spaltstellen zu vermeiden.

Das OCP wurde zwei Stunden lang überwacht und gemessen. Danach erfolgte eine stufenweise potentiostatische Polarisation von +25 mV (vs. Ag/AgCl) gegenüber dem zuvor bestimmten OCP. Jedes dieser Potentiale wurde für zwei Stunden gehalten und anschließend auf das nächst höhere Potential bis maximal 1000 mV gewechselt.

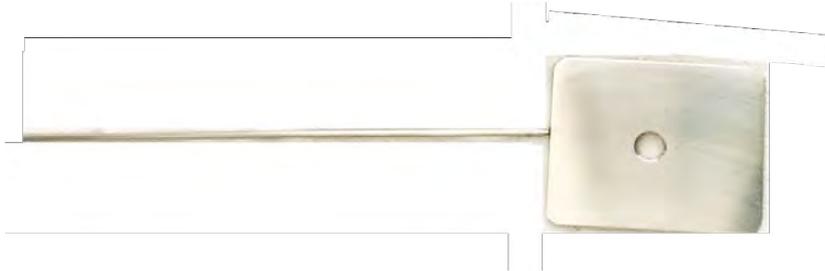
Wenn das jeweils untersuchte System  $E_{\text{Spalt}}$  erreichte, wurde der Versuch beendet.

#### **4.1.5.2. Prüfkörpervorbereitung und Spaltanordnung**

Von entscheidender Bedeutung ist es, für alle Prüfkörper die gleichen Ausgangsbedingungen sicherzustellen und Einflüsse der Oberfläche auszuschließen. Daher wurden die beiden Seiten der verwendeten Prüfkörper für die Auslagerung und die elektrochemischen Untersuchungen im Nassschliffverfahren unter Verwendung von Schleifpapieren mit 240iger und 320iger Körnung vorbereitet.

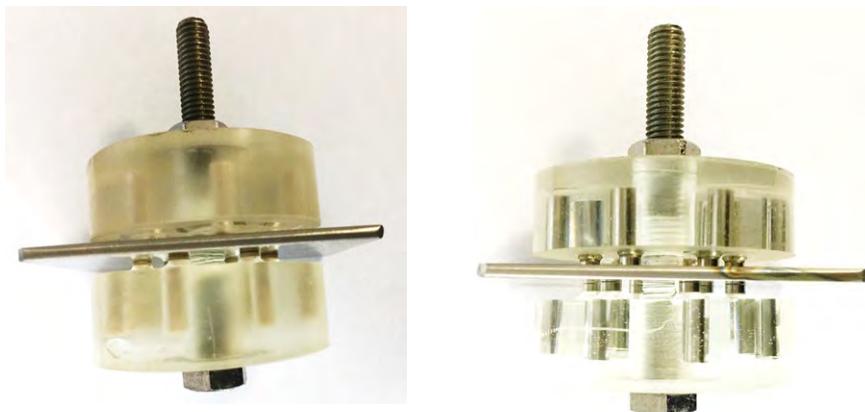
Anschließend erfolgte die Kontaktierung der Prüfkörper mittels Draht aus einer Nickelbasislegierung (NiMo16Cr15W) (s. Abb. 8).

Abschließend erfolgte die Reinigung der Oberflächen im Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol.



**Abb. 8: geschliffener Prüfkörper mit angeschweißtem Kontakt aus einer Nickelbasislegierung**

Die Spaltbildner aus 1.4301 wurden mit SiC-Schleifpapier 600er Körnung geschliffen, die Spaltbildner aus PEEK ohne Vorbehandlung verwendet. Anschließend erfolgte die Verbindung von Prüfkörper und Spaltbildner in Form einer Schraubverbindung. Im Kontaktbereich zwischen der Prüfkörper und dem Befestigungselement wurde eine mehrschichtige Isolierung aus PTFE-Band angebracht. Abschließend wurde der Prüfkörper für einige Minuten mit den zu untersuchenden Elektrolyten benetzt und die Einzelsegmente der Spaltbildner bei einem vorgeschriebenen Drehmoment von 5,2 Nm gegeneinander verschraubt (s. Abb. 9).



**Abb. 9: Metall-PEEK-Spaltanordnung (links); Metall-Metall-Spaltanordnung (rechts)**

#### **4.1.5.3. Zur Lochkorrosion**

Die Ermittlung der kritischen Lochkorrosionspotentiale ( $E_{krit}$ ) sowie der Repassivierungspotentiale ( $E_{rep}$ ) der im vorliegenden Forschungsvorhaben zu untersuchenden Werkstoffe erfolgte mittels potentiodynamischer Polarisationsversuche. Der Versuchsaufbau war identisch zu den potentiostatischen Messungen.

Das kritische Lochkorrosionspotential beschreibt das Potential, ab dem es zu einem korrosiven Materialumsatz kommt. Das Repassivierungspotential beschreibt die Eigenschaft eines Systems, nach dem Verlassen des kritischen Potentialbereichs den Korrosionsvorgang zu beenden. Weiterhin wurde zu Beginn der Versuche das freie Korrosionspotential (Ruhepotential, OCP) bestimmt.

Die Beständigkeit gegen Korrosion ist unter gleichen Prüfbedingungen und bei gleichbleibendem OCP umso höher, je positiver die ermittelten Werte für  $E_{krit}$  und  $E_{rep}$  sind. Bei gleichbleibenden kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentialen verbessert sich die Korrosionsbeständigkeit mit einer Verschiebung des Ruhepotentials in kathodische Richtung. Somit ist die Potentialdifferenz zwischen OCP und  $E_{krit}$  beziehungsweise zwischen OCP und  $E_{rep}$  ein wichtiges Kriterium für die Korrosionsbeständigkeit des Systems. Je größer die Potentialdifferenz, desto beständiger ist der Werkstoff im Medium. Die Potentialdifferenz zwischen kritischem Lochkorrosions- und Repassivierungspotential gibt an, wie lange ein System nach einer Aktivierung braucht, bis es wieder passiviert.

Die OCP Messung wurde vor der potentiodynamischen Polarisation durchgeführt. Ausgehend von einem Potential von 100 mV unterhalb des freien Korrosionspotentials wurde mit einer Potential-Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s in anodische Richtung polarisiert. Diese langsame Polarisationsgeschwindigkeit sorgt für stationäre Bedingungen des untersuchten Systems während der Messung. Mit anhaltender Polarisation steigt beim Auftreten von Lochkorrosion auch der Strom an. Die Polarisation in anodische Richtung wurde beendet, sobald die Stromdichte 0,1 mA/cm<sup>2</sup> erreicht oder wenn das Potential um 1000 mV, ausgehend vom OCP, angestiegen war. Anschließend wurde mit der gleichen Geschwindigkeit in kathodische Richtung zurück polarisiert.

Aus den Stromdichte-Potential-Kurven wurde das kritische Lochkorrosionspotential  $E_{krit}$  an der Stelle abgelesen, an der die Stromdichte, bei der Polarisation in anodische Richtung, einen kritischen Wert von 10 µA/cm<sup>2</sup> (die Grenzstromdichte) dauerhaft überschritt. Das Repassivierungspotential  $E_{rep}$  wurde demnach an der Stelle abgelesen, an der die Stromdichte, bei der Polarisation in kathodische Richtung, den Wert von 10 µA/cm<sup>2</sup> wieder dauerhaft unterschritt.

Eine ausreichend geringe Potential-Vorschubgeschwindigkeit ist bei dieser Art Messung unbedingt einzuhalten. Bei zu hohen Potential-Vorschubgeschwindigkeiten kann es passieren, dass wichtige Punkte aufgrund der Trägheit des Systems nicht rechtzeitig erkannt und überfahren werden. Dies führt zu einer fehlerhaften Interpretation der

Ergebnisse. Zu hohe Umkehrpotentiale sind ebenfalls nicht sinnvoll. Wird bis in den Bereich der Gasentwicklung (Zersetzungspotential) polarisiert, kann der daraus resultierende Anstieg der Stromdichte als falsch positiver korrosiver Angriff gewertet werden.

## 4.2. Übersicht zu Chemikalien, Werkstoffen und Prüfkörpern

### 4.2.1. ECA-Analyt & Chlordioxid

In der nachfolgenden Tab. 5 sind die in dem vorliegenden F&E-Vorhaben eingesetzten ECA-Analyte bzw. Chlordioxid-Stammlösungen zusammenfassend physikalisch-chemisch beschrieben.

**Tab. 5: physikalisch-chemische Charakterisierung der zum Einsatz kommenden ECA-Analyte sowie Chlordioxidkonzentrate**

	pH-Wert [-]	FAC/ ClO <sub>2</sub> [mg/L]	Chlorid [mg/L]	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Redoxpotential [mV] (Ag/AgCl)	Leitfähigkeit [mS/cm]
ECA-1	6,9	210	450	<1	66	950	1,9
ECA-2	6,5	190	200	<1	< 3	920	1,0
ClO <sub>2</sub> -1	2,8	5000	200	1700	760	940	24,0

### 4.2.2. Standard-Hart-Wasser

Für die Verdünnungsreihen innerhalb Untersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Analyt und Chlordioxid wurde Standard-Hartwasser eingesetzt. Das Standardhartwasser ist ein in seiner Zusammensetzung genau definiertes und stets gleichbleibendes Wasser, dessen Gesamthärte ausschließlich als Nicht-Karbonathärte vorliegt (s. 6). Anionenseitig liegt einzig eine definierte Chloridkonzentration von ca. 215 mg/L vor.

**Tab. 6: Bestandteile des Standardhartwassers**

VE – Wasser	Konzentration
Magnesiumchloridhexahydrat	0,28 g/L
Calciumchloriddihydrat	0,24 g/L

### 4.2.3. Weitere Chemikalien

**Calciumchlorid-Dihydrat**, zur Analyse,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 147,02 \text{ g/mol}$

(Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel.: +49615172-2440, www.merck.de, Best.-Nr. 1.02382)

**Magnesiumchlorid-Hexahydrat**, zur Analyse,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 203,30 \text{ g/mol}$

(Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany, Tel.: +49615172-2440, www.merck.de, Best.-Nr. 1.05833.1000)

### 4.2.4. Werkstoffe

Der Praxisbezug zu realen Anlagen in der Brau- und Getränkeindustrie spiegelt sich in der Auswahl der innerhalb des Forschungsvorhabens untersuchten metallenen Werkstoffe in Form der austenitischen CrNi(Mo)-Stähle 1.4301 und 1.4404 wieder.

Die verwendeten Stahlbleche wurden auf ihre quantitative Elementzusammensetzung mittels Funkenemissionsspektroskopie geprüft.

Tab. 7 stellt in diesem Zusammenhang die Ist- und Norm-Werte der spezifischen, massenprozentualen Elementanteile der innerhalb des Forschungsvorhabens verwendeten Stahlbleche einander gegenüber.

**Tab. 7: Ergebnisse der FES-Elementanalyse der verwendeten Stahlbleche aus 1.4301 und 1.4404 in %(m/m)**

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
<b>1.4301</b>	<b>Norm</b>	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	17,0 –	-	8,00 –	-	Rest
	<b>Ist</b>	0,025	0,37	1,61	0,037	0,004	19,5	0,11	10,5	0,47	Rest
<b>1.4404</b>	<b>Norm</b>	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5 –	2,00 –	10,0 –	-	Rest
	<b>Ist</b>	0,032	0,40	1,61	0,026	0,003	18,5	2,50	13,0	0,36	Rest

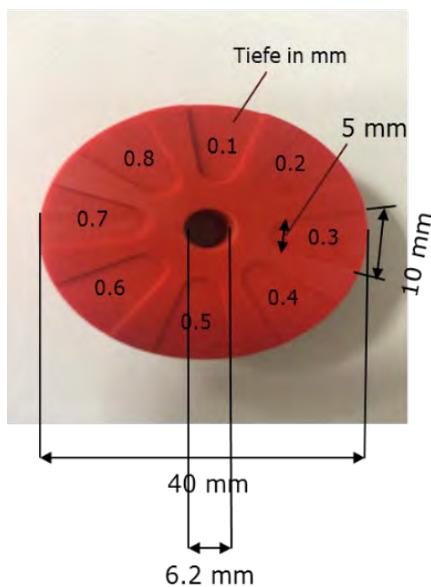
Die verwendeten Stahlbleche aus 1.4301 lagen allesamt innerhalb der Normzusammensetzung.

Der Ist-Wert des eingesetzten Werkstoffes 1.4404 für den Legierungsbestandteil Molybdän liegt mit 1,93 % (m/m) minimal außerhalb des Standard-Wertebereiches von 2,00 – 2,50 % (m/m). Eine vereinzelte, derartige Unterschreitung der Soll-Werte ist nicht ungewöhnlich. Zudem lag die Abweichung noch innerhalb der Messungenauigkeit des eingesetzten Verfahrens. Aufgrund der Tatsache, dass Legierungselemente wie zum Beispiel Chrom, Nickel und Molybdän deutlich teurer als Eisen sind werden diese

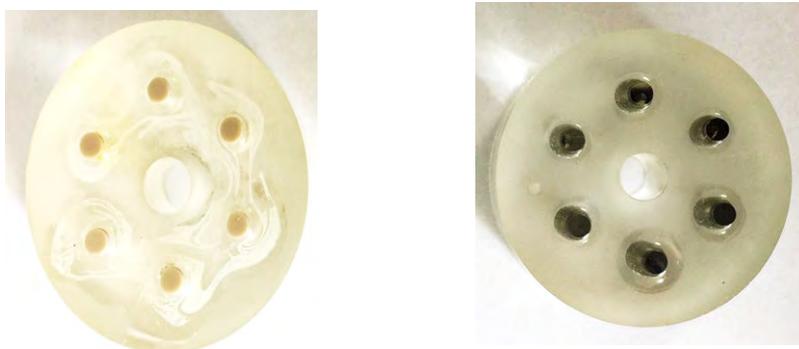
Elemente sehr sparsam eingesetzt. Daher bewegt sich ihr Anteil in einer Legierung üblicherweise nahe der unteren Grenze des Normwertebereichs. Unstrittig ist, dass es sich bei den verwendeten Prüfkörpern um den Werkstoff 1.4404 handelte.

#### 4.2.5. Prüfkörper\*\*

Für die Werkstoffuntersuchungen der Forschungsstelle 2 wurden innerhalb des vorliegenden F&E-Vorhabens als vorbereitende Arbeiten spezifische Makro- und Mikrospaltbildner z. T. entwickelt und/ oder auf Basis bestehender Normen [ASTM G 48-03] und verfügbarer Literatur [Baoping C. et al., 2010] gefertigt.



**Abb. 10: Makrospaltbildner**



**Abb. 11: Mikrospaltbildner (links = Metall-PEEK, rechts = Metall-Metall)**

Der verwendete Makrospaltformer wurde aus PVC hergestellt und sollte Spaltlücken zwischen 0,1 und 0,8 mm ermöglichen (s. Abb. 10).

Das zylindrische Grundmaterial der Mikrospaltbildner wurde aus Epoxidharz hergestellt. In den Zylinder wurden sechs Löcher eingefügt, die entweder mit Spaltformern aus Polyethylethyketon (PEEK) bzw. aus 1.4301 bestückt wurden (s. Abb. 11).

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Definition der Wasserqualitäten\*

Wie bereits einleitend in Kap.1 ausgeführt, werden Anolyt- und Chlordioxidkonzentrate nach elektrolytischer bzw. nasschemischer Erzeugung auf eine definierte Anwendungskonzentration verdünnt. Das in diesem Zusammenhang zur Anwendung kommende Prozesswasser spiegelt in den daraus hervorgehenden Anwendungslösungen den wesentlichen Volumenanteil, zumeist > 90 % (v/v), wieder.

**Tab. 8: Physikalisch-chemische Charakterisierung der für das F&E-Vorhaben konzipierten Modellwässer – Teil I**

		Modellwasser I	Modellwasser II	Modellwasser III	Modellwasser IV
<b>pH-Wert</b>	[-]	7,75	8,00	6,94	5,00
<b>Calcium</b>	[mg/L]	98	98	54	98
<b>Magnesium</b>	[mg/L]	10	10	2	10
<b>Natrium</b>	[mg/L]	37	86	19	37
<b>Kalium</b>	[mg/L]	8,2	8,2	1,6	8,2
<b>Ammonium</b>	[mg/L]	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Chlorid</b>	[mg/L]	52	52	72	183
<b>Sulfat</b>	[mg/L]	109	109	22	109
<b>Nitrat</b>	[mg/L]	4,0	4,0	1,0	4,0
<b>Hydrogenkarbonat</b>	[mg/L]	226	350	50	0
<b>Gesamthärte</b>	[°dH]	16,0	16,0	8,0	16,0
<b>Karbonathärte</b>	[°dH]	10,4	16,0	2,3	0,0
<b>Nicht-Karbonathärte</b>	[°dH]	5,6	0,0	5,7	16,0
<b>Gesamtalkalität</b>	[°dH]	10,4	16,0	2,3	0,0
<b>Restalkalität</b>	[°dH]	6,1	11,8	0,1	-4,2

In der Brau- und Getränkeindustrie gibt es für Prozesswässer im Hinblick auf Parameter wie z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit u.a. mit Ausnahme der Trinkwasserkonformität keine weiteren verpflichtenden Vorgaben, sondern lediglich verfahrenstechnische Empfehlungen. Diese zielen im Wesentlichen auf die Gewährleistung der Funktionalität der wässrig formulierten Reinigungs- und Desinfektionsmedien ab, d.h. im Fall der Desinfektionsmedien auf eine bestmögliche Keimreduktion bei gleichzeitiger Rückstand- und Nebenproduktfreiheit.

Vor diesem Hintergrund waren zu Beginn des vorliegenden Forschungsvorhabens unterschiedliche Wasserqualitäten in Form von Modellwässern zu definieren. Die obenstehende Tab. 8 gibt eine Gesamtübersicht für die konzipierten Modellwässer.

Das Hauptaugenmerk bei der Auswahl lag auf der Härtezusammensetzung. In diesem Zusammenhang lassen sich die Modellwässer I und II im Vergleich zu den Wässern III und IV auf Grund ihres erhöhten Hydrogenkarbonatgehalts und der damit verbunden

erhöhten Gesamtalkalität gut differenzieren. Modellwasser IV setzt sich gegenüber Modellwasser III zusätzlich dahingehend ab, dass kein Hydrogenkarbonat enthalten ist und dem zur Folge keine Pufferkapazität gegenüber einer externen Beeinflussung des pH-Werts besteht.

Der Einfluss der Wasserbeschaffenheit auf die Korrosionswahrscheinlichkeit muss für anodische und kathodische Reaktionen getrennt betrachtet werden. Die Art und Konzentration der Anionen haben einen wesentlichen Einfluss auf die anodische Teilreaktion in einem Korrosionselement (Werkstoff/ Elektrolyt-System). Chlorid-, Nitrat- und Sulfat-Ionen, die im elektrischen Feld des Korrosionselementes zur Anode wandern, stimulieren die anodische Metallauflösung, weil sie, anders als Hydrogenkarbonationen, nicht in der Lage sind, die Acidität abzupuffern, die durch die Hydrolyse der an der Anode gebildeten Eisensalze verursacht wird. Hydrogencarbonat-Ionen inhibieren diesen Mechanismus durch Abpuffern der Acidität [DIN-Taschenbuch 219, 2002]. In diesem Zusammenhang können Wässer über den Anionenkonzentrationsquotienten  $S_1$  nach F.8 beschrieben werden.

$$S_1 = \frac{c(\text{Cl}^-) + c(\text{NO}_3^-) + 2 c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (\text{F.8})$$

mit  $c(\text{Cl}^-)$ ,  $c(\text{NO}_3^-)$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-})$  und  $c(\text{HCO}_3^-)$  in mmol/L

**Tab. 9: physikalisch-chemische Charakterisierung der für das F&E-Vorhaben konzipierten Modellwässer – Teil II**

		Modellwasser I	Modellwasser II	Modellwasser III	Modellwasser IV
<b>Chlorid</b>	[mmol/L]	1,46	1,46	2,03	5,15
<b>Sulfat</b>	[mmol/L]	4,54	4,54	0,92	4,54
<b>Nitrat</b>	[mmol/L]	0,06	0,06	0,02	0,06
<b>Hydrogenkarbonat</b>	[mmol/L]	3,70	5,74	0,82	0,00
<b><math>S_1</math></b>	[-]	1,6	1,1	> 3	> 3

Die Wahrscheinlichkeit für Lochkorrosion nimmt mit zunehmenden Werten von  $S_1$  zu. Nach derzeitiger Auffassung ist Lochkorrosion sehr unwahrscheinlich bei Werten für  $S_1$  unter 0,5 und sehr wahrscheinlich bei Werten über 3 [DIN-Taschenbuch 219, 2002]. Entsprechend den Ergebnissen aus Tab. 9 ist davon auszugehen, dass die Modellwässer I und II aus korrosionschemischer Sicht im Fall des Einsatzes als Ausmischwasser für Chlor-basierte Desinfektionsmedien inhibierend auf die anodische Teilreaktion, d.h. die Oxidation des Eisens und damit einhergehend auf dessen Freisetzung wirken. Im Gegensatz dazu wirken die Modellwässer III und IV beschleunigend.

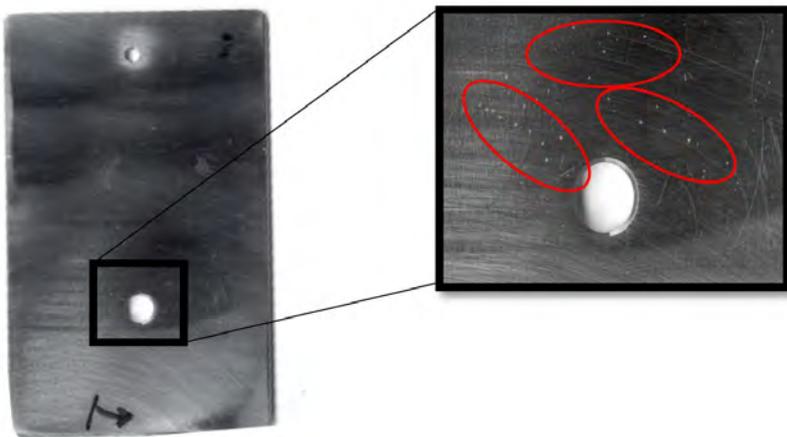
## 5.2. Korrosivität\*\*

### 5.2.1. Zur Auswirkung von Makrospalten

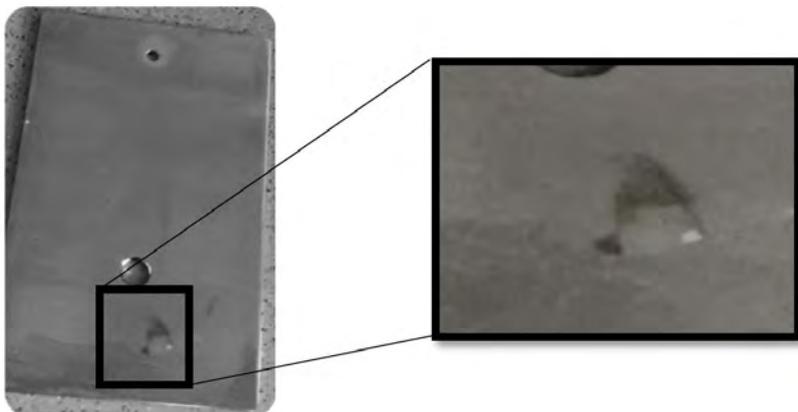
In ersten Untersuchungen erfolgte die Bewertung des Einflusses möglicher Makrospalte auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe 1.4301 und 1.4404. Dabei wurden Auslagerungs- und elektrochemische Polarisationsversuche parallel durchgeführt.

Die Spaltanordnung mit Makrospaltbildner, wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, wurde für 45 Tage in Elektrolyt ECA-2 mit  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/L}$  und zusätzlicher Chloridgabe auf  $c(\text{Cl}^-) = 300 \text{ mg/L}$  ausgelagert.

Die nachstehende Abb. 12 gibt exemplarisch die Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 nach 45 Tagen Auslagerungsdauer wieder.



**Abb. 12: Probenoberfläche der Prüfkörper bei Anwendung der Makrospaltbildner nach  $t = 45 \text{ d}$  (links) mit Detailansicht der Lochkorrosion (rechts)**

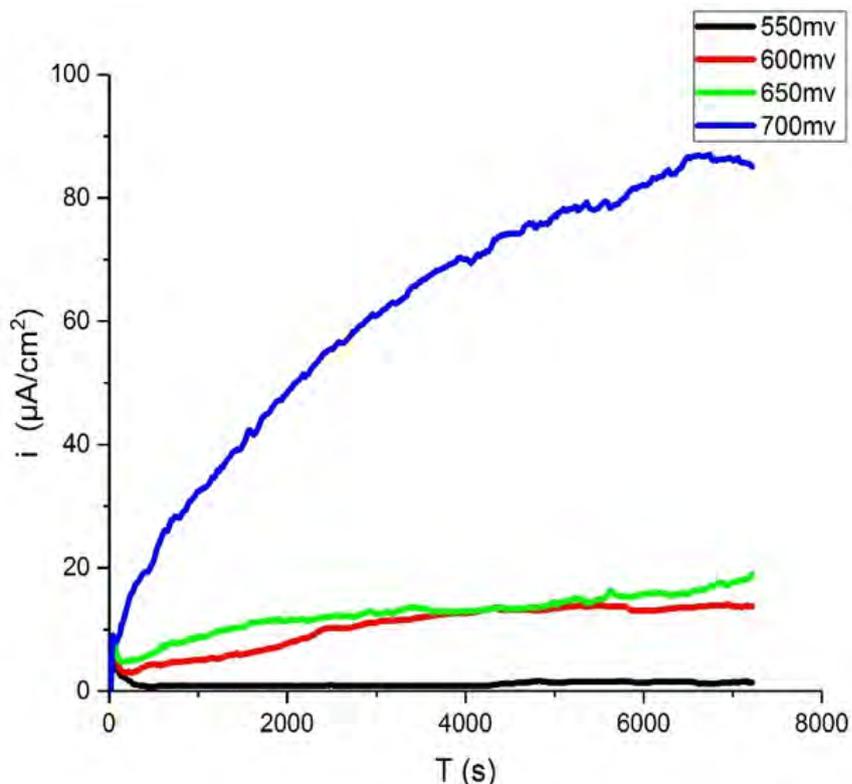


**Abb. 13: Probenoberfläche der Prüfkörper bei Anwendung der Makrospaltbildner nach  $t = 45 \text{ d}$  (links) mit Detailansicht der Spaltkorrosion (rechts)**

Aufgrund der Prüfkörpergröße ergaben sich Schwierigkeiten bei der Gewährleistung der Gleichmäßigkeit des Schliffbildes bezogen auf die gesamte Prüfkörperoberfläche. In Zusammenhang mit der gewählten Spaltgeometrie resultierte an allen Makrospalten Lochfraß anstelle von Spaltkorrosion (s. Abb. 12).

Vereinzelt konnte an den Prüfkörpern auch Spaltkorrosion festgestellt werden. Selbige trat jedoch nicht an den vorgegebenen Spaltstellen, sondern an den Kontaktflächen zwischen Spaltbildner und Prüfkörper auf (s. Abb. 13).

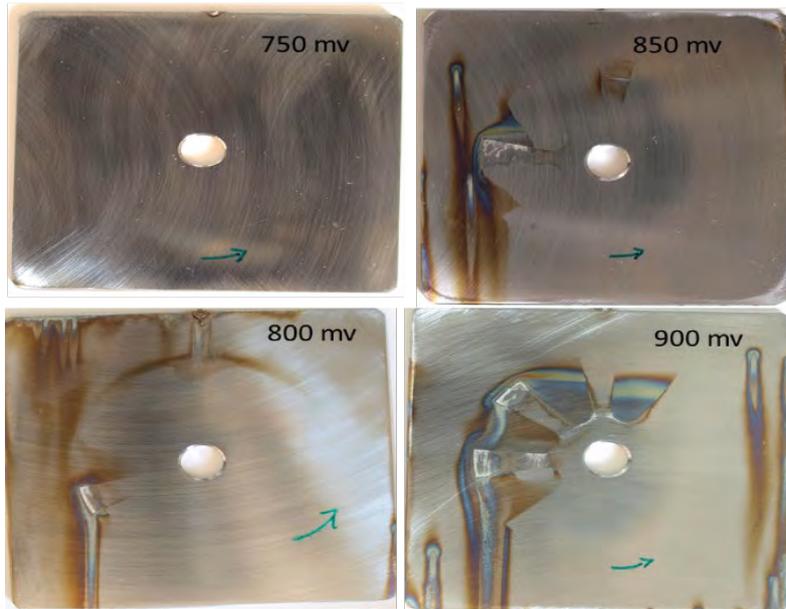
Zusätzlich zu den Auslagerungsversuchen wurden potentiostatische Messungen, wie in Absatz 4.1.5.1. beschrieben, durchgeführt. Abb. 14 zeigt die Ergebnisse der potentiostatischen Untersuchungen am Werkstoff 1.4301 im Elektrolyten ECA-2 bei 5 mg/l FAC und 300 mg/l Chlorid. Die Kurvenverläufe vor und nach dem Durchbruchpotential (Spaltpotential) sind zusammengefasst. Die Probe bleibt passiv bis zu einem Potential von 750 mV. Das Spaltpotential dieser Werkstoff-Medien-Kombination liegt bei einem Wert von 800 mV.



**Abb. 14: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 im Elektrolyten ECA-2 mit 5 mg/l FAC und 300 mg/l  $\text{Cl}^-$  bei schrittweiser potentiostatischer Polarisation unter Verwendung von Makrospaltbildnern**

Wie bereits in Absatz 4.1.5.1. beschrieben wurde, ist eine kontinuierliche Überwachung des Systems schwierig, wodurch es wiederum nicht immer möglich ist, die Polarisation zum kürzest möglichen Zeitpunkt zu stoppen, wodurch die Dokumentation des Oberflächenzustands der Prüfkörper zu Beginn der Spaltkorrosion erschwert wird.

Deswegen wurden weitere Messungen durchgeführt, bei denen die Proben auf 750 mV, 800 mV, 850 mV und 900 mV polarisiert wurden, um den individuellen Zustand der Proben bei diesen Potentialen dokumentieren zu können.



**Abb. 15: Übersicht zum Oberflächenstatus der Prüfkörper bei potentiostatischer Polarisation unter Verwendung des Elektrolyten ECA-2 2 mit 5 mg/l FAC und 300 mg/l Cl<sup>-</sup> und Makrospaltbildnern**

Die obenstehende Fotodokumentation (s. Abb. 15) zeigt das Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen bei entsprechender Potentialeinstellung. Man erkennt deutlich die Zunahme der Spaltkorrosion mit der Zunahme des Potentials. Wie bereits in den Auslagerungsversuchen beobachtet wurde, tritt die Spaltkorrosion nur in der Kontaktfläche zwischen Probe und Spaltbildner, nicht in den expliziten Makrospalten, auf.

Die Korrosionserscheinungen beginnen stets am Rand der Kontaktfläche bei einem Potential von 600 mV und wachsen deutlich in den inneren Bereich bei weiterer Potentialerhöhung. Die Ergebnisse von Auslagerungs- und elektrochemischen Versuchen bestätigen, dass die Korrosionswahrscheinlichkeit bei Spaltbreiten zwischen 0,2 - 0,8 mm sehr gering ist.

Die Korrosion trat nicht an allen Kontaktstellen, sondern nur vereinzelt auf. Dies kann z.B. auf eine ungleichmäßige Verteilung des Andrucks der Spaltkörper an die Prüfkörperoberfläche zurückgeführt werden. Die Oberflächengröße der verwendeten Prüfkörper bedingt in diesem Zusammenhang eine gewisse Inhomogenität des Schliffbildes, das wiederum mit geringfügigen Unebenheiten der Oberfläche assoziiert sein kann.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde beschlossen, weitere Untersuchungen mit einem neuen Mikrosplattbildner und mit kleineren Probengrößen durchzuführen. Hierdurch werden gleichmäßige Spaltgeometrien und homogenere Oberflächen ermöglicht.

## 5.2.2. Zur Auswirkung von Mikrospalten

### 5.2.2.1. Untersuchungen zum Einfluss von Chlorid

Für die ersten Untersuchungen zum Einfluss der Chloridkonzentration auf die verschiedenen Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 in Metall-Metall- als auch in Metall-Nichtmetall-Splattanordnungen wurde als Elektrolyt ECA-2 mit  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/L}$  und Chloridkonzentrationen in Höhe von 150, 200 und 300 mg/L eingesetzt.

#### Metall-Metall Splattanordnung

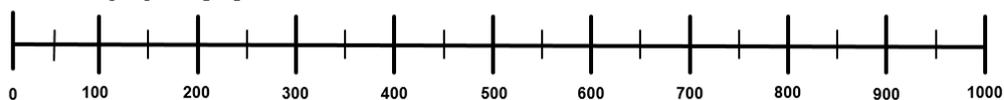
X:Y

5:300

5:200

5:150

Potential [mV] vs. Ag/AgCl



5:150

5:200

5:300

— OCP  
- - - E<sub>Spalt</sub>

#### Metall-PEEK Splattanordnung

X:Y ; Konzentration von FAC (X) & Cl<sup>-</sup> (Y) in mg/l

**Abb. 16: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chloridkonzentrationen in Metall-Metall-Splattbildnern (oben) und Metall-PEEK-Splattbildnern (unten)**

Mit der Erhöhung der Chloridkonzentration wurden die Ruhepotentiale marginal in anodische Richtung verschoben, das Spaltkorrosionspotential sinkt. Bei der Metall-Metall-Spaltanordnung in ECA-2 mit 5 mg/l FAC and 300 mg/l Cl<sup>-</sup> lag das Spaltkorrosionspotential zwischen 150 mV und 200 mV, das Ruhepotential (OCP) im Bereich 50-75 mV. Die Potentialdifferenzen zwischen Ruhepotential und Spaltkorrosionspotential waren relativ niedrig, was auf eine erhöhte Korrosionswahrscheinlichkeit in dem untersuchten System hinweist.

Sogar bei geringeren Chloridkonzentrationen (150 mg/l) zeigten die untersuchten Proben Spaltkorrosion, jedoch in einem höheren Potentialbereich (550-750 mV). Die Potentialdifferenz zwischen  $E_{OCP}$  und  $E_{Spalt}$  war größer als in dem System mit höherem Chloridgehalt. Die Wahrscheinlichkeit einer Spaltkorrosion in ECA-2 mit niedrigem Chloridgehalt ist demnach vermindert.

Im Vergleich dazu zeigten die Ergebnisse bei der Metall-PEEK-Spaltanordnung ein anderes Bild. Die Ruhepotentiale lagen zwar vergleichbar zu der Metall-Metall-Spaltanordnung. Der Beginn der Spaltkorrosion erfolgte dagegen erst bei deutlich höheren Potentialen, sodass insgesamt deutlich höhere Potentialdifferenzen zwischen  $E_{OCP}$  und  $E_{Spalt}$ , aufgezeigt werden konnten, was aus korrosionschemischer Sicht von Vorteil ist.

Demnach scheinen Metall-PEEK-Spalte in ECA-Anwendungslösungen gegenüber Metall-Metall-Spalten bezüglich des Auftretens von Spaltkorrosion weniger kritisch zu sein. Als mögliche Erklärung kann angenommen werden, dass die Metall-Metall-Spaltanordnung eine engere, festere Spaltbildung als die Metall-PEEK Spaltanordnung ermöglicht, was zur Entwicklung kritischerer chemischer Bedingungen im Spalt führt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass kleinere Spaltbreiten im Vergleich zu den Makrospalten intensiver zu Korrosion neigen.

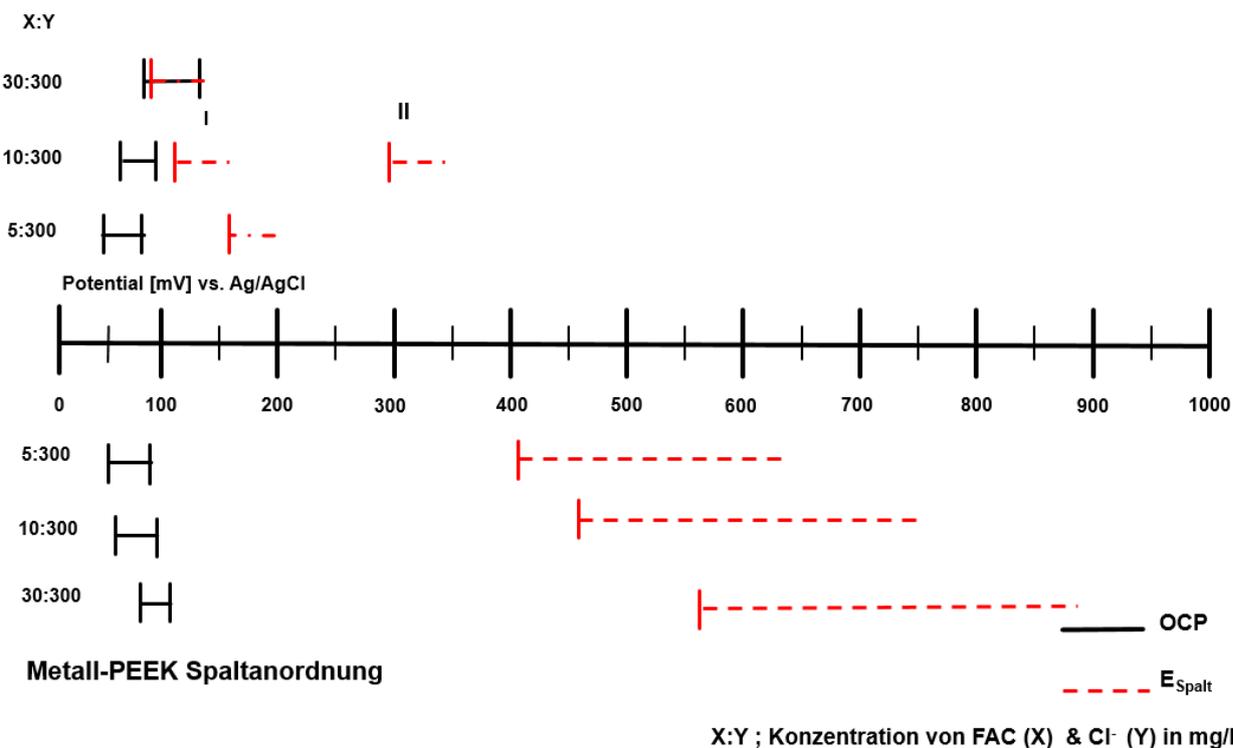
Anhand der vorliegenden Ergebnisse mit verschiedene Chloridkonzentrationen lässt sich zudem folgern, dass eine höhere Chloridkonzentration in den Anwendungslösungen ein größeres Korrosionsrisiko zur Folge hat. Es ist daher empfehlenswert, in den Anwendungslösungen Konzentrationen von weniger als 150 mg/l Chlorid einzuhalten, um Korrosion zu vermeiden.

### 5.2.2.2. Untersuchungen zum Einfluss von freiem Chlor (FAC)

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, wie sich die FAC-Konzentration auf die Spaltkorrosionsneigungen der Systeme auswirkt, wurden Versuchsreihen mit stärkerer, mittlerer und niedriger FAC-Konzentration bei gleichbleibend hohem Chloridgehalt in den Anwendungslösungen von ECA-2 durchgeführt.

In Abb. 17 sind die Ruhe- und Spaltkorrosionsbereiche für die untersuchten FAC-Konzentrationen aus allen Messreihen zusammenfassend dargestellt.

#### Metall-Metall Spaltanordnung



**Abb. 17: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen FAC-Konzentrationen in Metall-Metall-Spaltbildnern (oben) und Metall-PEEK-Spaltbildnern (unten)**

Vergleichbar zum Chloridgehalt bedingt die Erhöhung der FAC-Konzentration nur eine geringfügige Verschiebung des Ruhepotentials in anodische Richtung. Bei einer FAC-Konzentration von 5 mg/l stellte sich ein Ruhepotential von ca. 50 mV ein. Das Ruhepotential der Messreihe mit 30 mg/l FAC lag bei ca. 100 mV.

Bei den Versuchsreihen mit 30 mg/l FAC-Konzentration wurde der Werkstoff 1.4301 bei der Metall-Metall-Spaltanordnung unmittelbar im Bereich des Ruhepotentials aktiv und es konnte Spaltkorrosion beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind aus korrosionstechnischer Sicht sehr kritisch zu bewerten.

Bei der niedrigsten FAC-Konzentration (5 mg/l) lag das Durchbruchpotential ( $E_{\text{Spalt}}$ ) im Bereich von 150 bis 200 mV.

Ein Sonderfall ergab sich für die FAC-Konzentration von 10 mg/l. Diese führte in den Messungen zu zwei unterschiedlichen Ergebnissen, wie in Abb. 17 mit I und II differenziert dargestellt wird. Es war in diesem Zusammenhang nicht vorhersehbar, welches der beiden Ergebnisse eintrat. In Fall I war  $E_{\text{Spalt}}$  mit 125-150 mV niedriger als bei 5 mg/l FAC-Konzentration, wohingegen im Fall II  $E_{\text{Spalt}}$  erst bei höheren Potentialen von 300 bis 350 mV erreicht wird. Der Unterschied zwischen Ruhepotential und  $E_{\text{Spalt}}$  (I) betrug nur 25-50 mV, was die Möglichkeit eines plötzlichen Ausbruchs der Spaltkorrosion kurz nach dem Kontakt des Werkstoffes mit dem Elektrolyten widerspiegelt. Im Gegensatz dazu könnte die Verschiebung des Spaltpotential ( $E_{\text{Spalt}}$  II) auf eine Verschiebung des Ruhepotential-Werts bei höherer FAC-Konzentration zurückzuführen sein. Das System befindet sich offenbar in einem Zustand, in dem nicht klar ist, welcher Einfluss, der des FAC oder der des Chlorids, dominiert.

Versuche, die für die Metall-PEEK-Spaltanordnung durchgeführt wurden, zeigten anfangs keinen Ausbruch von Spaltkorrosion, die Ergebnisse waren dem Fall II der Metall-Metall-Spaltanordnung vergleichbar.

Zusammenfassend ist zu formulieren, dass ansteigende FAC-Konzentrationen Spaltkorrosionsausbrüche bei deutlich niedrigeren Potentialen bedingen können. Bei einer niedrigen FAC-Konzentration ist die Wirkung des Chlorids gegenüber dem FAC für die Korrosionsneigung bestimmend. Bei mittleren Konzentrationen zeigen sowohl FAC als auch Chlorid eine Wirkung und das Verhalten des Werkstoffes im Metall-Metall-Spalt war nicht vorhersagbar. Für den Metall-Polymer-Spalt zeigte der Werkstoff 1.4301 diesen, von der FAC-Konzentration abhängigen Übergangsbereich nicht.

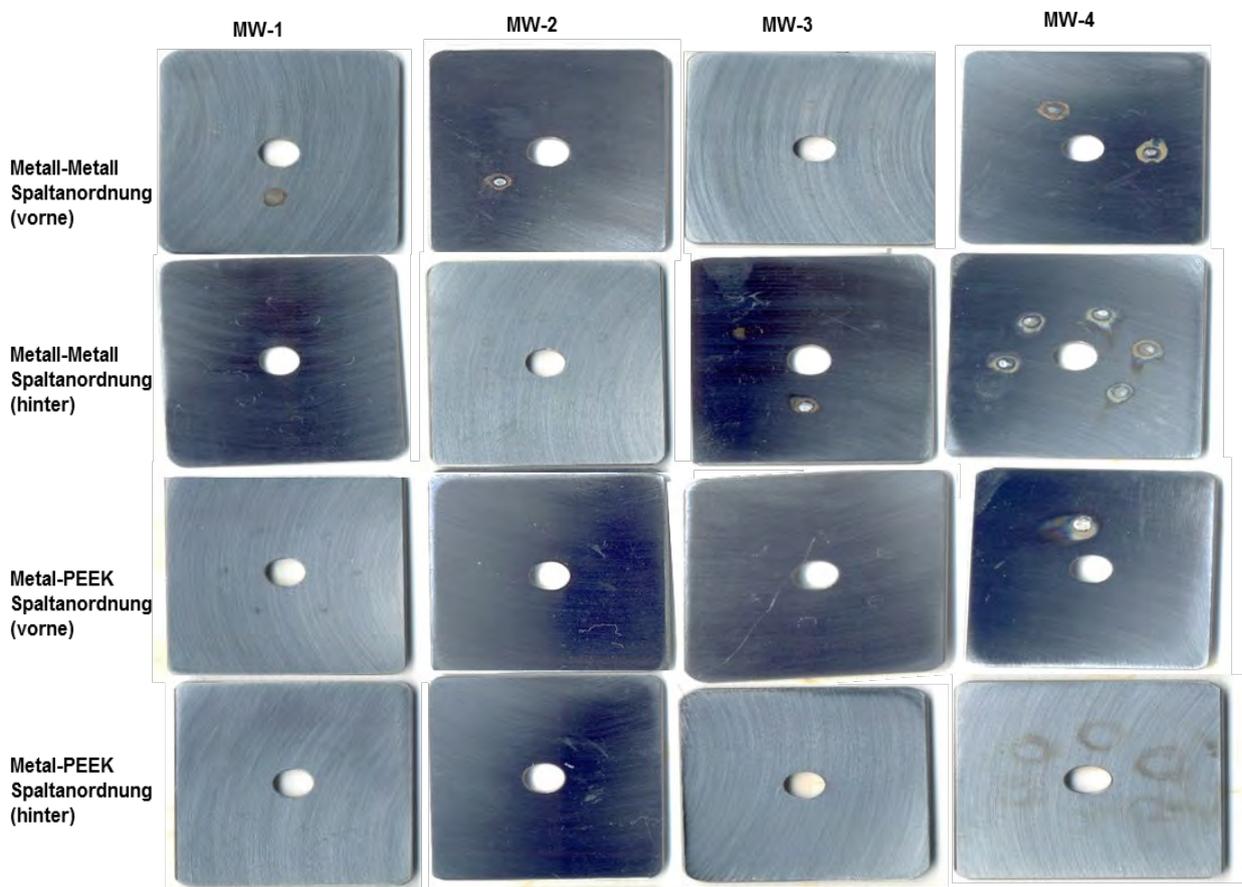
### **5.2.2.3. Untersuchungen zum Einfluss der Ausmischwasserqualität**

Vier Modellwässer (s. Absatz 5.1) wurden als Ausmischwasser für die ECA-Anolyte eingesetzt, um den Einfluss von Wasserhärte, pH-Wert und Hydrogenkarbonat bzw. deren inhibitorische Wirkung zu untersuchen.

Die resultierenden Lösungen enthielten die gleiche FAC- und Chloridkonzentration (5 mg/l FAC und 300 mg/l Cl<sup>-</sup>).

Abb. 18 zeigt die Oberflächen beider Seiten der Proben der Metall-Metall-Spaltanordnung und der Metall-PEEK-Spaltanordnung nach 30 Tagen Auslagerung in den mit ECA-2 und den vier Modellwässern ausgemischten Anolytanwendungslösungen.

Mindestens einer der 12 Spaltkontakte zeigte in der Metall-Metall-Spaltanordnung bei allen untersuchten Lösungen Korrosion, wohingegen Korrosion eines der Spaltkontakte bei der Metall-PEEK-Spaltanordnung nur im Modellwasser 4 festgestellt wurde. Außerdem korrodierten in Modellwasser 4 in der Metall-Metall-Spaltanordnung sieben Spaltkontaktstellen stark. Im Vergleich zu den anderen Modellwässern kann man feststellen, dass Modellwasser 4 zu einer größeren korrosiven Beanspruchung führte. Die Ergebnisse für die Modellwässer 1-3 ließen dagegen keine eindeutige Differenzierung zu.

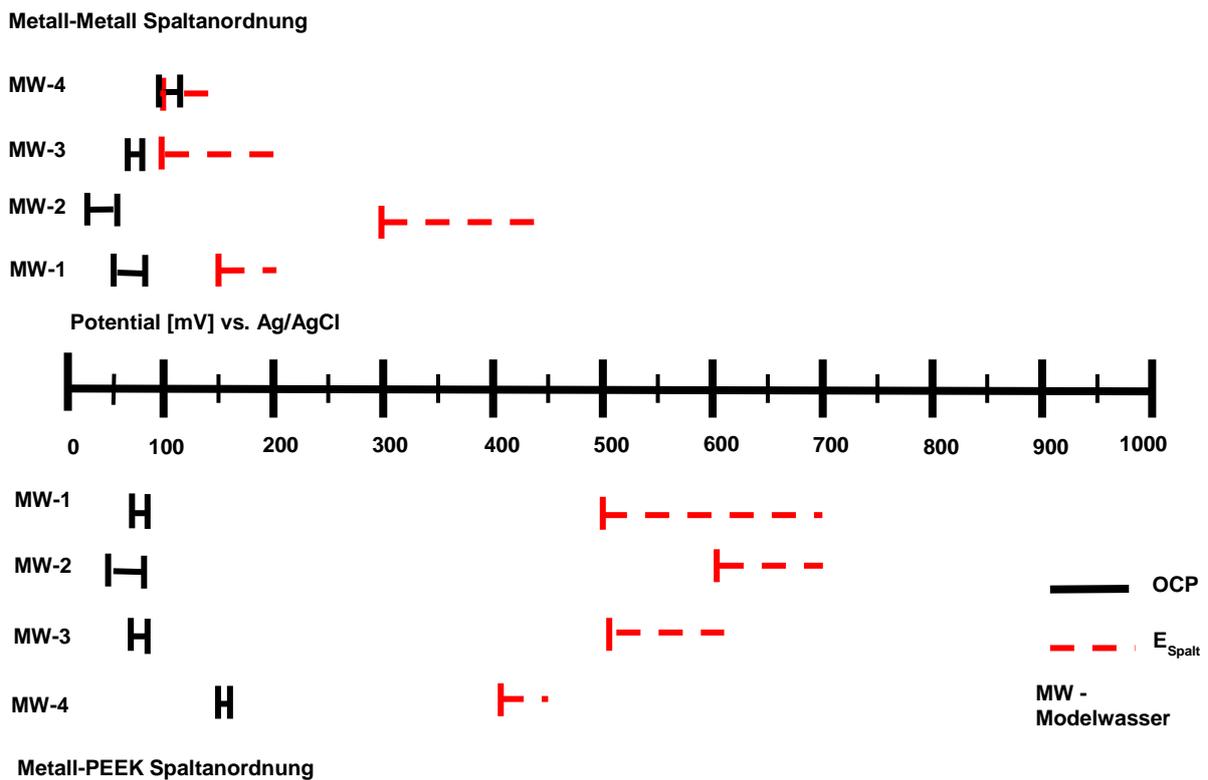


**Abb. 18: Erscheinungsbild der Prüfkörper des Werkstoffes 1.4301; vordere und hintere Flächen nach 30 Tagen Auslagerungszeit**

Die visuelle Bewertung der Prüfkörperoberflächen nach Abschluss der Auslagerungsversuche als alleiniges Verfahren zur Bewertung der Korrosionsneigung des Werkstoffes 1.4301 in Metall-Metall- bzw. Metall-Polymer-Spalten in Abhängigkeit

der Ausmischwasserqualität einer Anolytanwendungslösung ist nicht ausreichend sensitiv. Vor diesem Hintergrund wurden weiterführend elektrochemische Messungen durchgeführt, um die Auswirkung der Wasserzusammensetzung auf die Werkstoffe genauer beschreiben zu können.

In Abb. 19 werden zusammenfassend die Ruhe- und Spaltkorrosionsbereiche des Werkstoffes 1.4301 in Metall-Metall- bzw. Metall-Polymer-Spalten bei unterschiedlicher Zusammensetzung des Verdünnungswassers (Modellwasser 1-4) von ECA-Anolyt aller Messreihen wiedergegeben.



**Abb. 19: Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 bei unterschiedlichen Verdünnungswasserzusammensetzungen (Modellwasser 1-4) für die Anolytanwendungslösung mit Metall-Metall-Spaltbildner (oben), Metall-PEEK-Spaltbildner (unten) sowie  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/l}$  und  $c(\text{Cl}^-) = 300 \text{ mg/l}$**

Der Einfluss der Karbonathärte auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffes 1.4301 in einer Anolytanwendungslösung unter spezifischen Spaltbedingungen kann durch den Vergleich der ermittelten Potentialbereiche aus den Messreihen mit Modellwasser 2 und 3 aufgezeigt werden.

Bei der Metall-Metall-Spaltanordnung wurde für den Werkstoff 1.4301 das kritische Potential ( $E_{\text{Spalt}}$ ) in einem Elektrolyten aus ECA-2 und Modellwasser 3 bereits im Potentialbereich von 100 bis 200 mV erreicht, wobei zusätzlich das Ruhepotential in anodische Richtung verschoben war. Für einen Elektrolyten aus ECA-2 und Modellwasser 2 lag der kritische Potentialbereich um 200 bis 250 mV höher.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Untersuchungen aus 5.2.2.1. und 5.2.2.2. indizieren die Ergebnisse der vorliegenden Messreihen erneut, dass Metall-Polymer-Spalte in ECA-Anwendungslösungen gegenüber Metall-Metall-Spalten bezüglich des Auftretens von Spaltkorrosion am Werkstoff 1.4301 als weniger kritisch zu bewerten sind.

Zusammenfassend konnte nachgewiesen werden, dass (Hydrogen)Karbonat einen inhibierenden Effekt in Bezug auf das Auftreten von Spaltkorrosion in Werkstoff/Elektrolyt-Systemen bestehend aus 1.4301 und ECA-Anolyt hat.

Es wurde bereits berichtet, dass Karbonationen eine inhibierende Wirkung gegenüber Chlorid-induzierter Lochkorrosion am Werkstoff 1.4301 zeigen [Refaey S. A. M. et al., 2015]. Als Ursache für den inhibierenden Effekt vermuten die Autoren die Ausbildung eines Fe-, Cr-,  $\text{CO}_3^{2-}$ -Films, der durch die bevorzugte Adsorption von Karbonationen an die Werkstoffoberfläche verursacht wird und zur Reparatur schwacher Lochkeime führt. Die in dem vorliegenden Forschungsvorhaben durchgeführten EDX-Analysen der Spaltstellen zeigten Karbonat-Peaks an den Spaltkontaktstellen, was die Annahme der inhibierenden Wirkung des Karbonats auf die Spaltkorrosion stützt.

Der Einfluss der Karbonathärte konnte des Weiteren durch den Vergleich des Korrosionsverhaltens des Werkstoffes 1.4301 in einer Anolytanwendungslösung basierend auf Modellwasser 4 und in Anolytanwendungslösungen basierend auf den Modellwässern 1-3 aufgezeigt werden. In diesem Zusammenhang wurden zwei verschiedene pH-Werte untersucht (pH 5 bei Modellwasser 4 und pH 7 bei den Modellwässern 1 bis 3).

Bei den Versuchsreihen mit Modellwasser 4 lag das Ruhepotential im Bereich 100-120 mV. Ein exaktes Spaltkorrosionspotential konnte in diesem Fall nicht bestimmt werden, weil die Spaltkorrosion unmittelbar am Ruhepotential auftrat und die Stromdichte bereits mit dem ersten angelegten Potential deutlich anstieg.

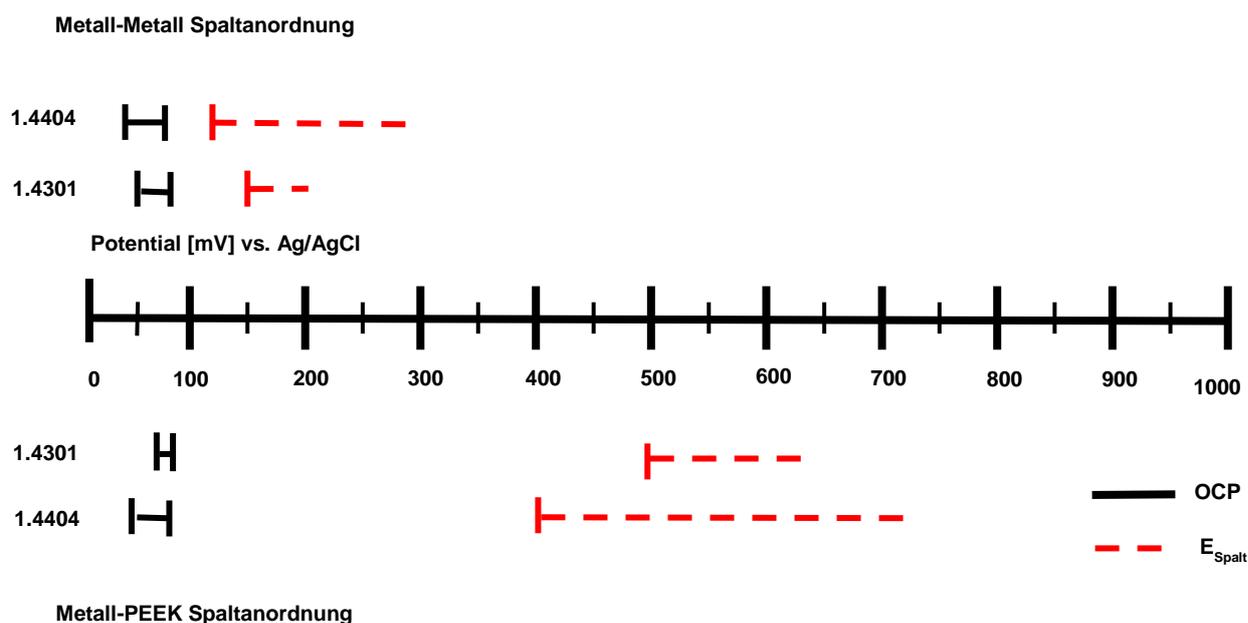
Basierend auf den Resultaten von Auslagerung und elektrochemischen Untersuchungen wird eine höhere Anfälligkeit für Spaltkorrosion bei niedrigerem pH-Wert beobachtet. Bei niedrigerem pH-Wert verschiebt sich das Gleichgewicht des Systems jedoch auch hin zur hypochlorigen Säure, ein Effekt der zusätzlich das Korrosionsrisiko erhöht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Anolyt-Anwendungslösungen basierend auf pH-sauren Ausmischwässern in Bezug auf Spaltkorrosion am Werkstoff 1.4301 gegenüber pH-neutralen Anolytanwendungslösungen kritischer zu bewerten sind und dem zur Folge ein Einsatz vermieden werden sollte.

#### 5.2.2.4. Untersuchungen zum Einfluss der Legierungszusammensetzung

In weiterführenden Messreihen wurde die Spaltkorrosionsbeständigkeit des Werkstoffes 1.4301 für Metall-Metall- und Metall-Polymer-Spaltanordnungen in Anolytanwendungslösungen mit der Beständigkeit des Werkstoffes 1.4404 vergleichend untersucht. Es wurde erwartet, dass sich der Werkstoff ggf. aufgrund der höherwertigen Legierungszusammensetzung als beständiger darstellt.

Die nachstehende Abb. 20 zeigt in diesem Zusammenhang das potentiostatische Verhalten der Werkstoffe 1.4301 und 1.4404 unter Spaltbedingungen in einer Anolytanwendungslösung von ECA-2 mit  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/l}$  und  $c(\text{Cl}^-) = 300 \text{ mg/L}$ .



**Abb. 20: Vergleichende Darstellung der Potentialbereiche der Werkstoffe 1.4301 und 1.4404 bei unterschiedlichen Verdünnungswasserzusammensetzungen (Modellwasser 1-4) für die Anolytanwendungslösung mit Metall-Metall-Spaltbildner (oben), Metall-PEEK-Spaltbildner (unten) sowie  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/l}$  und  $c(\text{Cl}^-) = 300 \text{ mg/l}$**

Der Vergleich der Werkstoffe 1.4404 und 1.4301 unter den gewählten Versuchsbedingungen zeigt, dass die Spaltkorrosionspotentiale der beiden Werkstoffe nur geringfügig voneinander abweichen. Die vorliegenden Ergebnisse indizieren

demnach, dass Molybdän als zusätzliches Legierungselement im Werkstoff 1.4404 keinen signifikanten Schutz vor Spaltkorrosion bietet.

Von Seiten der Literatur [Wanklyn J. N., 1981] wird in diesem Zusammenhang berichtet, dass der inhibitorische Effekt von Molybdän in Form von Schutzschichten auf der Basis wasserunlöslicher Mo(IV)-Oxiden beruhe, während wasserlösliche Mo-Verbindungen keine schützende Wirkung zeigen.

### 5.2.2.5. Untersuchungen zum Einfluss von Chlordioxid

Im Bereich der elektrochemischen Untersuchungen erfolgten abschließend Messreihen zum Einfluss von Chlordioxid unter Verwendung von ClO<sub>2</sub>-1. Für die Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse mit den Untersuchungsergebnissen für Anolyt-Anwendungslösungen wurden die wässrig formulierten Lösungen von ClO<sub>2</sub>-1 durch Zugabe von NaCl auf eine identische Chloridkonzentration eingestellt. Die Ergebnisse der Messreihen werden zusammenfassend in der nachstehenden Abb. 21 wiedergegeben.

#### Metall-Metall Spaltanordnung

X:Y

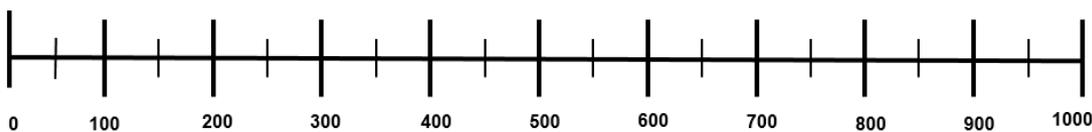
30:300



10:300



Potential [mV] vs. Ag/AgCl



10:300



30:300



— OCP

- - - E<sub>Spalt</sub>

#### Metall-PEEK Spaltanordnung

X:Y; Konzentration von ClO<sub>2</sub> (X) & Cl<sup>-</sup> (Y) in mg/l

Abb. 21: Vergleichende Darstellung der Potentialbereiche des Werkstoffes 1.4301 für verschiedene ClO<sub>2</sub>-Konzentration in Metall-Metall-Spaltbildnern und Metall-PEEK-Spaltbildnern (unten).

Im Vergleich zum freien Chlor bedingt die gewählte Erhöhung der  $\text{ClO}_2$ -Konzentration eine deutliche Verschiebung des Ruhepotentials (OCP) in anodische Richtung. Generell ist das für Chlordioxid ermittelte OCP im Vergleich zum OCP von ECA-Anolyt höher. Sowohl in der Metall-Metall- als auch in der Metall-Polymer-Spaltanordnung trat vom ersten angelegten Potential Spaltkorrosion auf. Es ist bemerkenswert, dass in  $\text{ClO}_2$ -Lösungen auch die Metall-PEEK-Spaltanordnung ein hochkritisches Korrosionsverhalten aufwies, während ECA-Anolyte in der Metall-PEEK-Spaltanordnung immer weniger anfällig für Spaltkorrosion waren. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter diesen Versuchsbedingungen  $\text{ClO}_2$ -Lösungen anfälliger für Spaltkorrosion waren als Anolyt-Anwendungslösungen.

### **5.2.3. Zur Morphologie der Korrosion**

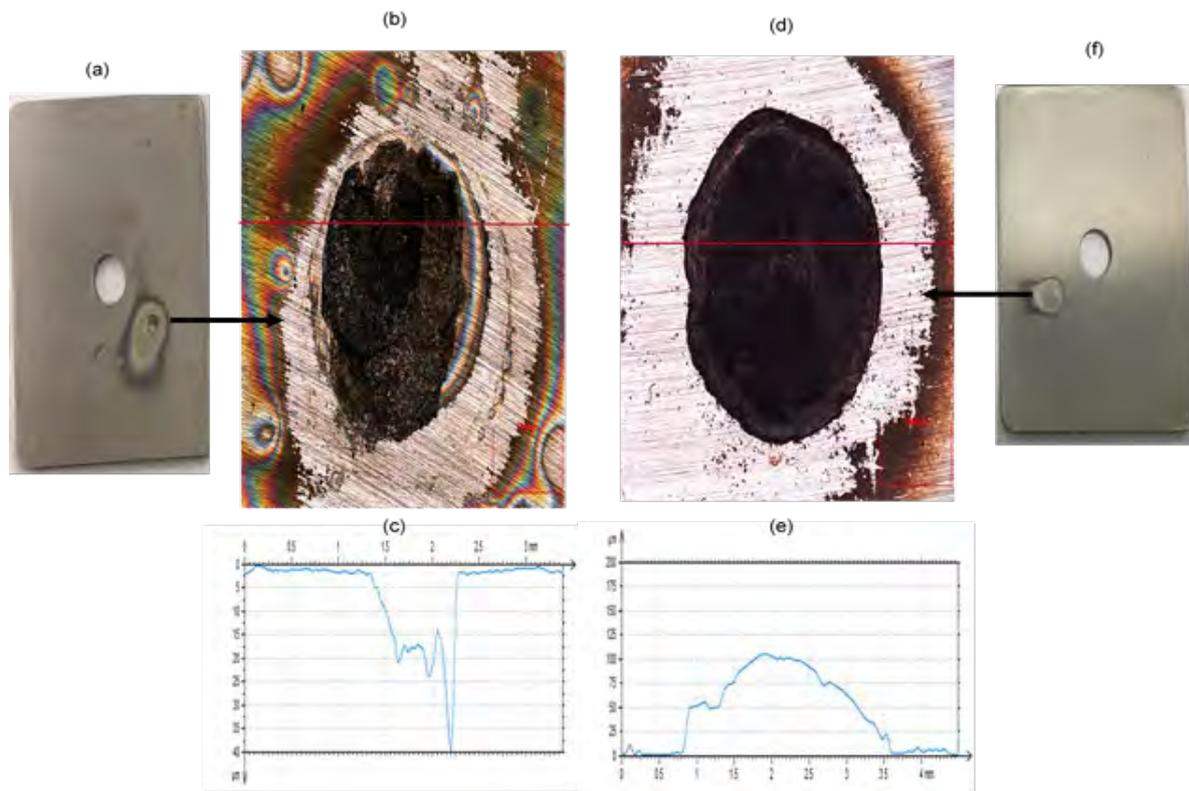
#### **5.2.3.1. Auslagerungsversuche**

Die nachfolgende Abb. 22 a und f visualisiert die Probenoberfläche des Werkstoffes 1.4301 nach einer Auslagerung für  $t = 20$  d in beiden Mikrospaltanordnungen und einer Anolytanwendungslösung von ECA-2 mit  $c(\text{FAC}) = 5$  mg/L und  $c(\text{Cl}^-) = 300$  mg/L.

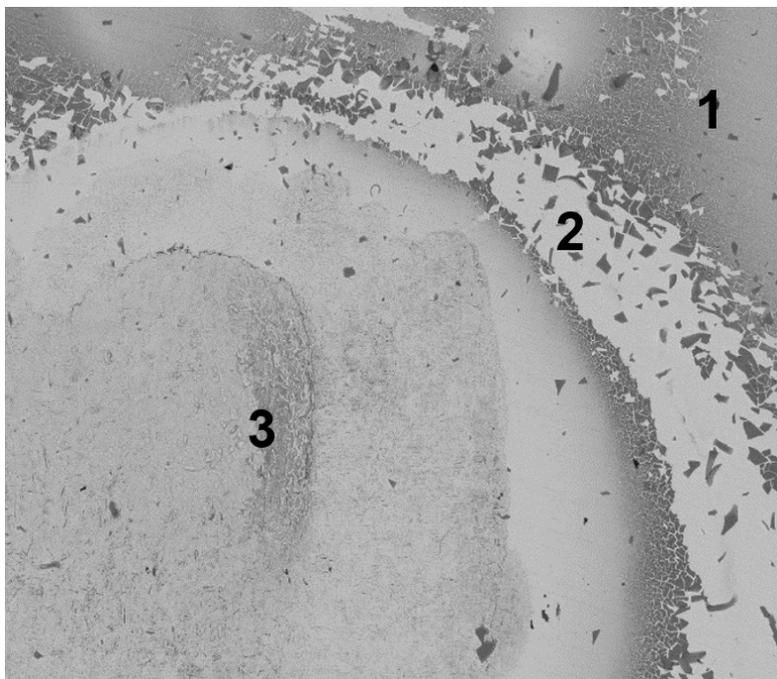
Für beide Mikrospaltanordnungen konnte Spaltkorrosion nachgewiesen werden. Sowohl auf den Probenoberflächen als auch in dem die Prüfkörper umgebenden Elektrolyten wurden Korrosionsprodukte quantifiziert.

Für die Metall-Metall-Spaltanordnung gibt Abb. 22 c) das Tiefenprofil entlang der in Abb. 22 b) rot gekennzeichneten Linienführung über die tief korrodierte Spaltstelle wieder. Der äußere Spaltbereich war größtenteils rau, aber nicht tief. Daran angrenzend erstreckte sich ein Bereich mit kontinuierlich zunehmender Tiefe bis zu  $40 \mu\text{m}$ . Die Breite der tief korrodierten Oberfläche betrug ca.  $2,5$  mm.

Zur Charakterisierung der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wurden kombiniert die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) eingesetzt.



**Abb. 22:** Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall-Spaltanordnung mit a) fotografische Dokumentation, b) mikroskopische Dokumentation und c) Tiefenprofil sowie in der Metall-Polymer-Spaltanordnung mit f) fotografische Dokumentation, d) mikroskopische Dokumentation und e) Tiefenprofil

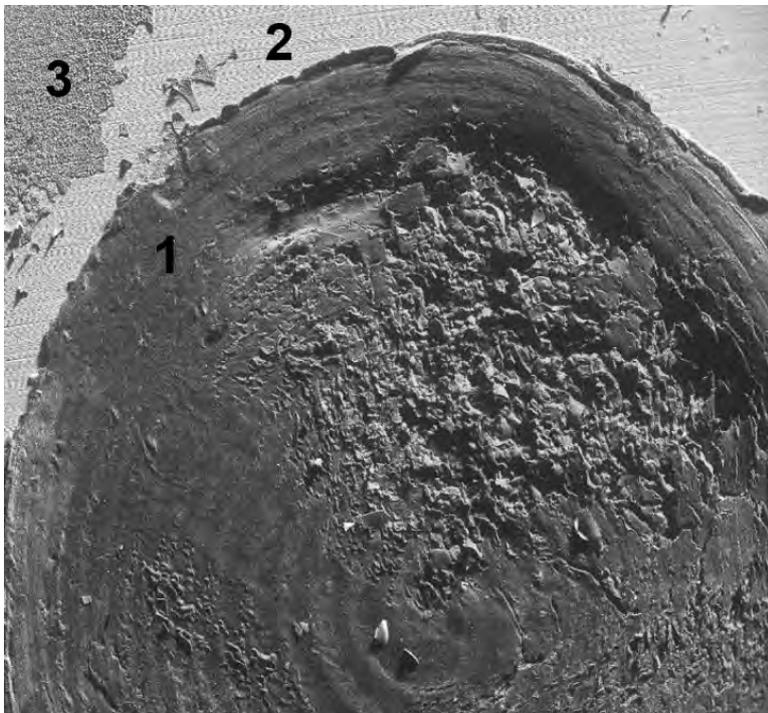


**Abb. 23:** REM-Darstellung der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Metall-Spaltanordnung

Die Abbildungen 23 und 44 zeigen die REM-Aufnahme sowie die EDX-Analyse der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 im Spaltbereich für die Metall-Metall-Spaltanordnung.

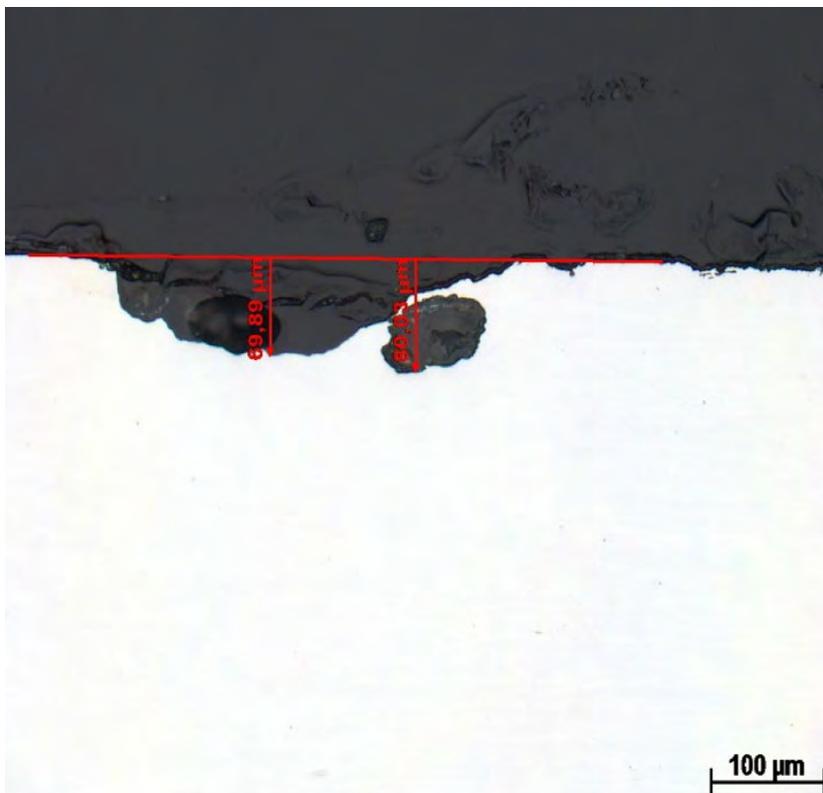
Bereich 1 ist der Bereich um die Spaltzone, in der Regenbogenränder zu sehen sind. Bereich 2 ist die matte Oberfläche außerhalb der Spaltöffnung und Bereich 3 ist die aktive Spaltregion. Aufgrund der hohen Potentialdifferenz zwischen Spalts ( $E_{\text{Anode}}$ ) und der freien Oberfläche um die Spaltöffnung ( $E_{\text{Kathode}}$ ) hydrolysieren die von der aktiven Spaltstelle wegdiffundierenden Kationen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), was zur Bildung von Regenbogenrändern führt.

Der Sauerstoffgehalt war in den farbigen Rändern (Bereich 1) am höchsten. Die schlechte Zugänglichkeit von Sauerstoff im mittleren und tieferen Teil des Spaltes führt zu aktiver Korrosion. Schwefelspitzen im stark korrodierten Bereich in der Mitte (Bereich 3) können auf die Diffusion von Sulfationen aus dem Ausmischwasser hin zu den Spaltstellen zurückzuführen sein, was die aktive Beteiligung der Ionen des den Prüfkörper umgebenden Elektrolyten an der Spaltkorrosion aufzeigt.



**Abb. 24: REM-Darstellung der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Polymer-Spaltanordnung**

Für die Metall-Polymer-Spaltanordnung gibt Abb. 22 e) das Tiefenprofil entlang der in Abb. 22 d) rot gekennzeichneten Linienführung über die korrodierte Spaltstelle wieder. An der Spaltstelle bildete sich im Gegensatz zur Metall-Metall-Spaltanordnung eine Ablagerung unlöslicher Korrosionsprodukte bis zu einer Höhe von 100 µm. Metall-Nichtmetall-Spaltkontakte neigen dazu, unlösliche Korrosionsprodukte zu bilden. Die Oberflächenstruktur im Spaltbereich folgt einem ähnlichen Muster wie bei der Metall-Metall-Spaltanordnung (s. Abb. 24), mit Ausnahme der zuvor erwähnten Ablagerung in Bereich 3. Die gebildeten unlöslichen Korrosionsprodukte scheinen bis zu der quantifizierten Schichtenhöhe von 100 µm keine Schutzwirkung aufzubauen, da die Spaltkorrosion bis zu einer Tiefe von 80 µm weiter voranschreitet (s. Abb. 25).



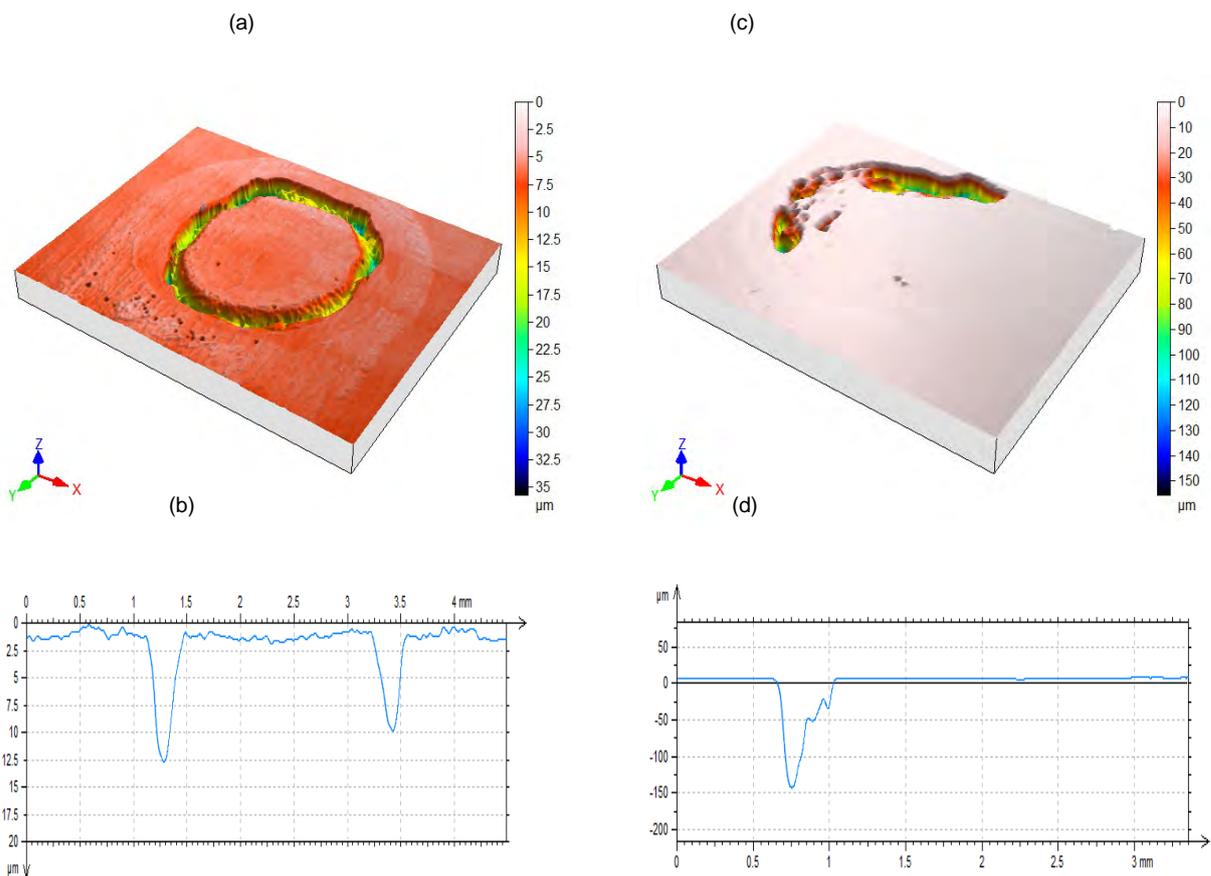
**Abb. 25: Querschliff der Spaltregion für den Werkstoff 1.4301 nach Auslagerung in Form der Metall-Polymer-Spaltanordnung**

#### 5.2.3.2. Elektrochemische Versuche

Die nachfolgenden Abbildungen 26 und 27 visualisieren die Probenoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in beiden Mikrospaltanordnungen nach Abschluss der elektrochemischen Untersuchungen inklusive der Darstellung von Tiefenprofilen.



**Abb. 26: Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall- (links) und Metall-Polymer-Spaltanordnung (rechts) in den elektrochemischen Untersuchungen – Teil I**



**Abb. 27: Die Morphologie der Korrosion des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall- (links) und Metall-Polymer-Spaltanordnung (rechts) in den elektrochemischen Untersuchungen – Teil II (Darstellung der Tiefenprofile)**

Die Prüfkörperoberflächen zeigen stets ein vergleichbares Erscheinungsbild, wobei die Spaltstellen bei der Metall-Metall-Spaltanordnung im Vergleich zu den Spaltstellen der Metall-Polymer-Spaltanordnung vermehrt korrodiert vorliegen. Der Grad der Korrosion hängt wesentlich davon ab, bis zu welchem Potential nach Erreichen des kritischen Spaltkorrosionspotentials ( $E_{\text{Spalt}}$ ) die Probe weiter polarisiert wurde.

Für die Prüfkörper des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Metall-Spaltanordnung erstreckt sich die Korrosion vom äußeren Rand des Spaltbildnerkontakts bis zum inneren Spaltbereich. Die Verteilung der Regionen (1-3), wie Sie in den Auslagerungsversuchen beobachtet wurde, wird hier ebenfalls wiedergefunden. Die Korrosionstiefe variiert je nach Intensität des Angriffs.

Die Prüfkörperoberflächen des Werkstoffes 1.4301 in der Metall-Polymer-Spaltanordnung waren ebenfalls tief korrodiert. Dieses Erscheinungsbild weicht von den Ergebnissen der Auslagerungsversuche insofern ab, als dass keine wasserunlöslichen Korrosionsprodukte gebildet wurden. Dies kann möglicherweise mit der deutlich verkürzten Versuchszeit erklärt werden.

### **5.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit\***

Das primäre Ziel der Applikation von Desinfektionsmedien innerhalb von Reinigungsprozessen der Lebensmittel- und so auch der Brau- und Getränkeindustrie besteht in der Reduktion ubiquitär sowie spezifisch vorkommender Mikroorganismen auf Quantitäten, die weder produktschädigend sind noch die menschliche Gesundheit gefährden. Dem zur Folge lag ein Hauptaugenmerk innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens auf der Bestimmung der antimikrobiologischen Wirksamkeit der vor-Ort erzeugten Chlor-basierten Desinfektionsmedien in Abhängigkeit variierender Ausmischwasserqualitäten.

Dafür wurden sogenannte Log-Stufen-Reduktionstests (s. Absatz 4.1.3.) umgesetzt. Die zum Einsatz kommenden mikrobiologischen Suspensionen enthielten vegetative Zellen der in Tab. 4 aufgeführten Mikroorganismen.

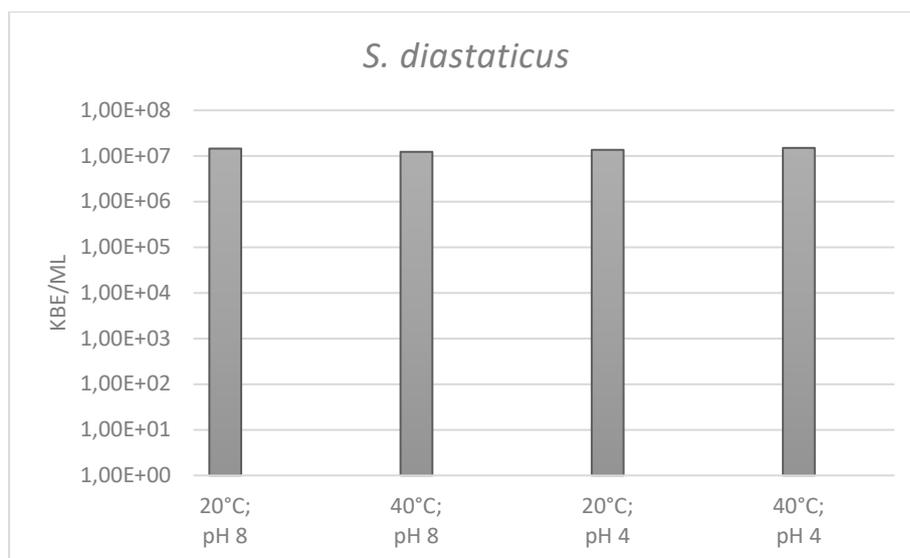
Für die Umsetzung der in Absatz 4.1.3. beschriebenen und in Abb. 5 bildlich zusammengefassten Vorgehensweise waren zunächst Voruntersuchungen zu verschiedenen Sachverhalten umzusetzen.

- 1.) Auf Grund der Notwendigkeit der Keimfreiheit der zum Einsatz kommenden Modellwässer (s. Absatz 5.1.) war zunächst zu klären, inwiefern das Autoklavieren

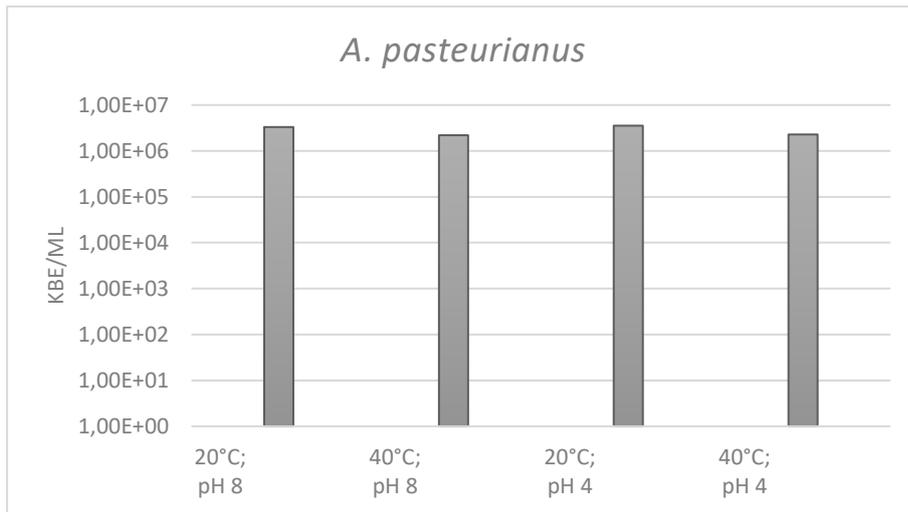
der Wässer bei 121 °C für t = 15 min ggf. deren Zusammensetzung an gelösten organischen wie auch anorganischen Inhaltsstoffen beeinflusst. In diesem Zusammenhang konnte aufgezeigt werden (s. Anhang Tab. 11 bis 12), dass die thermische Belastung im Wesentlichen die Härtezusammensetzung der Wässer beeinflusst. Vor diesem Hintergrund wurde in einer zweiten Versuchsreihe die Sterilfiltration (0,2 µm) als mögliche Alternative überprüft. Ein Einfluss auf die Härtezusammensetzung sowie den gesamtorganischen Kohlenstoff als Indiz für die organische Fracht der Wässer konnte im Vergleich zum Autoklavieren nicht aufgezeigt werden (s. Anhang Tab. 13 bis 15).

- 2.) Weiterführend waren die für definierte Anwendungskonzentrationen von freiem Chlor und Chlordioxid notwendigen Mengen an Natriumthiosulfat zur Inaktivierung zu bestimmen. Die zugehörigen Ergebnisse können den Tab. 16 bis 17 des Anhanges entnommen werden.
- 3.) Abschließend waren für die pH-Werteinstellung in Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen spezifischer Konzentration die Dosiermengen für 1n NaOH bzw. HCl zu ermitteln. Die zugehörigen Ergebnisse können den Tab. 18 bis 19 des Anhanges entnommen werden.

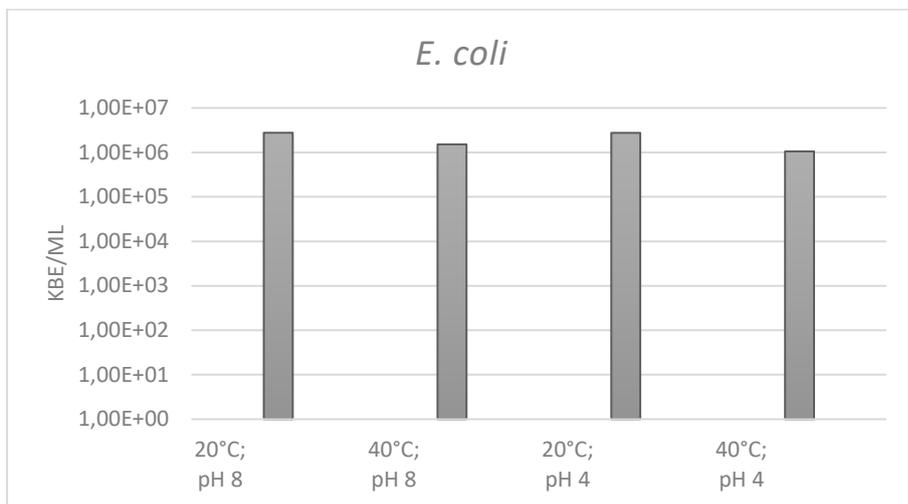
In einer sich daran anschließenden Messreihe wurden die Versuchsparameter pH-Wert und Temperatur auf einen etwaig vorhandenen inhibierenden Effekt gegenüber den ausgewählten Testkeimen überprüft.



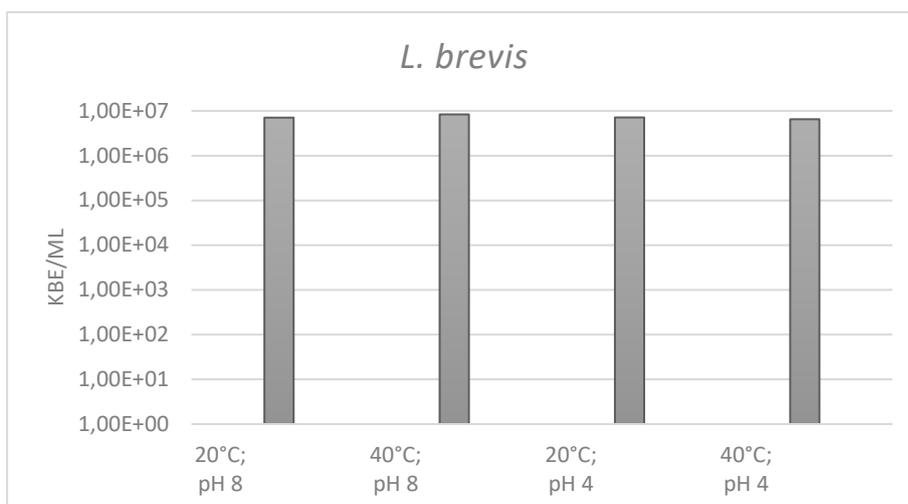
**Abb. 28: Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil I (S. diastaticus)**



**Abb. 29:** Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil II (*A. pasteurianus*)



**Abb. 30:** Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil III (*E. coli*)



**Abb. 31:** Zum inhibierenden Einfluss von pH-Wert und Temperatur gegenüber den ausgewählten Testkeimen – Teil IV (*L. brevis*)

Entsprechend den Ergebnissen (s. Abb. 28 bis 31) ist davon auszugehen, dass für keinen der untersuchten Testkeime eine Wachstumsinhibierung auf Basis der Versuchsparameter Temperatur und pH-Wert assoziiert mit der entsprechenden Dosage an 1n NaOH bzw. HCl in den gewählten Größenordnungen besteht.

Auf den vorliegenden Ergebnissen aufbauend erfolgten im Anschluss Versuchsreihen zur Bestimmung von Dosis-Wirkungs-Matrices für ECA-Anolyt und Chlordioxid bezüglich der Inaktivierung der ausgewählten Testkeime.

Die Ergebnisse der jeweils den Testkeimen zugehörigen Versuchsreihen können dem Anhang entnommen werden (s. Tab. 20 bis 21 sowie Abb. 46 bis 49). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Wirksamkeit der beiden Chlor-basierten Desinfektionsmedien im Wesentlichen durch die Einsatzkonzentration bestimmt wird. Die gezielte Einstellung der Prozessgrößen pH-Wert und Temperatur führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Wirksamkeit. Im direkten Vergleich zeigt Chlordioxid gegenüber dem freien Chlor (FAC) der Anolytanwendungslösungen eine bessere Wirksamkeit.

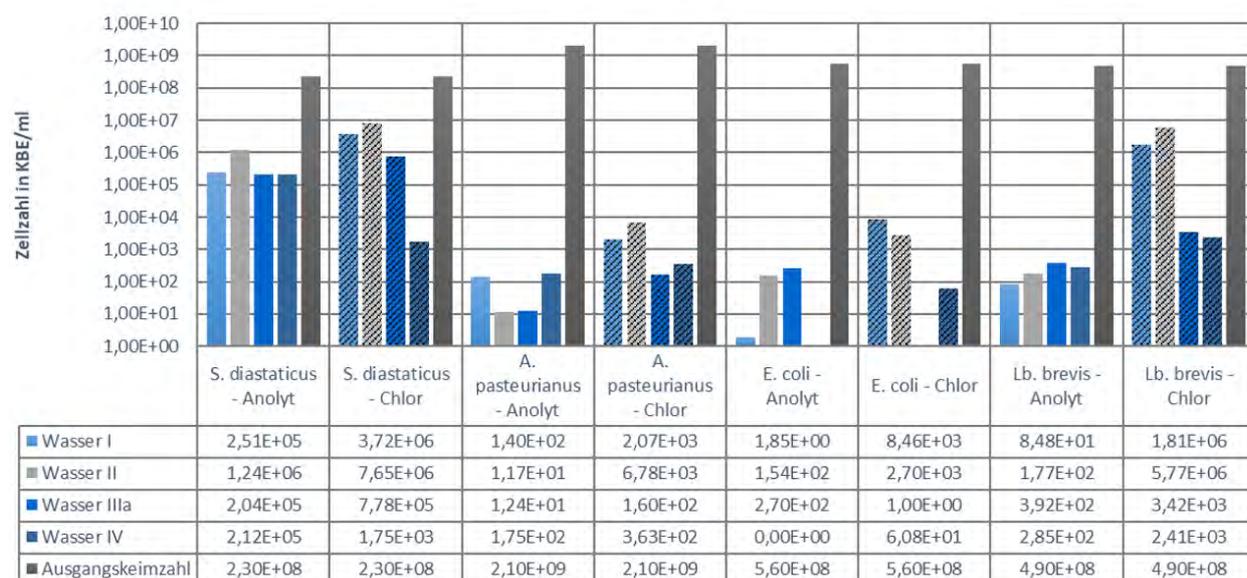
Entsprechend den zuvor beschriebenen Erkenntnissen erfolgte die Parametrisierung des Versuchsaufbaus für die Untersuchungen zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die antimikrobiologische Wirksamkeit von ECA-Anolyt und Chlordioxid. Der Fokus lag dabei auf Einsatzkonzentration von freiem Chlor und Chlordioxid, die keimspezifisch eine mittlere Hemmwirkung/ Inaktivierung hervorrufen. Die nachstehende Tab. 10 fasst diesbezüglich die ermittelten Einsatzkonzentrationen zusammen.

**Tab. 10: Übersicht zu den Einsatzkonzentrationen von freiem Chlor (FAC) und Chlordioxid (ClO<sub>2</sub>) mit mittlerer Hemmwirkung**

Testkeim	c(FAC*/ClO <sub>2</sub> **) [mg/L]
<i>S. diastaticus</i>	7,0*/ 3,0**
<i>L. brevis</i>	2,0*/ 0,5**
<i>E. coli</i>	2,0*/ 0,5**
<i>A. pasteurianus</i>	2,0*/ 0,5**

In der nachstehenden Abb. 32 werden die Ergebnisse der Messreihen zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die antimikrobiologische Wirksamkeit von Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen wiedergegeben. Die Ergebnisse sind dabei keimspezifisch und paarweise, ECA-Anolyt links und Chlordioxid rechts, abgebildet.

Dabei kann hinsichtlich eines Einflusses der Ausmischwasserqualität auf die antimikrobiologische Wirksamkeit eindeutig zwischen den beiden Desinfektionsmedien unterschieden werden. Für ECA-Anolyt kann kein Einfluss der Härtezusammensetzung des Ausmischwassers auf die Hemmwirkung der Anwendungslösungen über alle Testkeime aufgezeigt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Anwendungslösungen von Chlordioxid auf Basis von Ausmischwässern mit erhöhten Hydrogenkarbonatgehalten eine verringerte Wirksamkeit im Vergleich zu Anwendungslösungen, basierend auf Ausmischwässern mit verringerter bzw. nicht vorhandener Restalkalität um bis zu drei log-Stufen.



**Abb. 32: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die antimikrobiologische Wirksamkeit von Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen mit den Bezeichnungen Anolyt für ECA-Anolyt und Chlor für Chlordioxid**

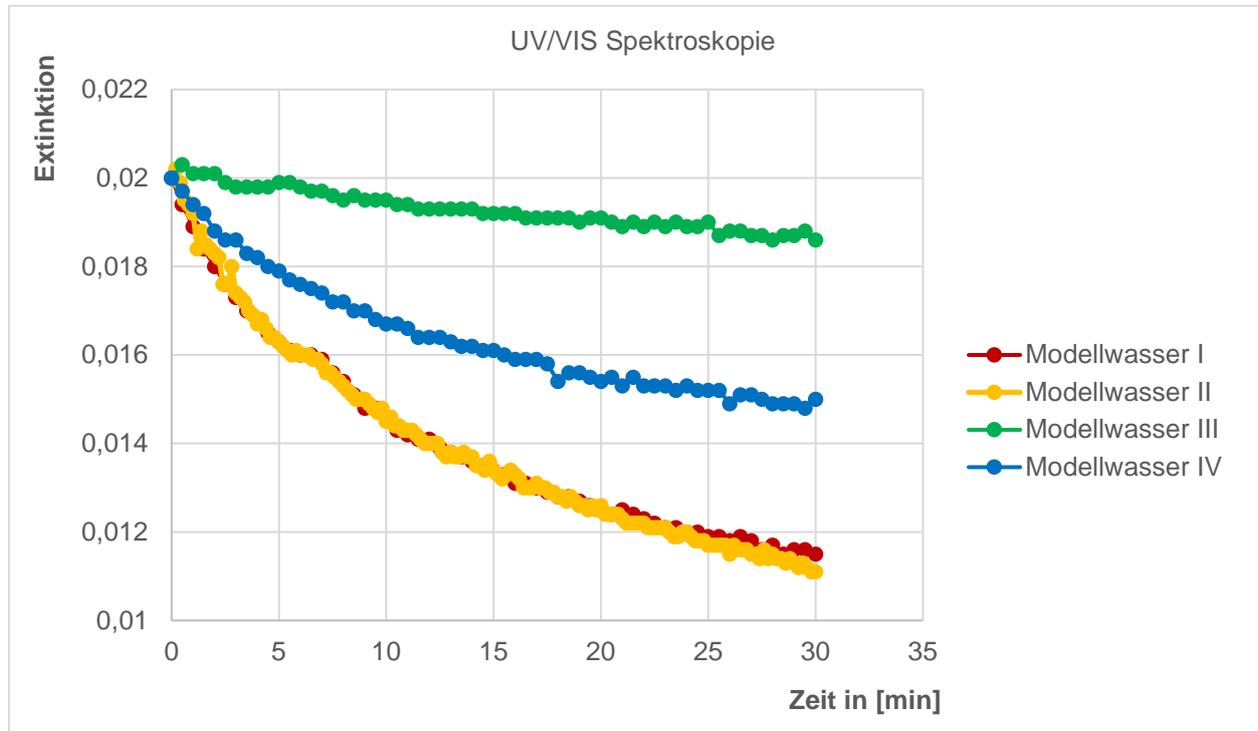
#### 5.4. Zehrungsverhalten\*

Wie bereits in den Absätzen 3.1.1. und 3.1.2. beschrieben, ist ein genereller Nachteil bei der Applikation von Chlor-basierten Desinfektionsmedien die Bildung von Nebenprodukten.

Bei den ECA-Anolyten hat das Vorhandensein von organischen Rückständen auf den zu desinfizierenden Oberflächen bzw. eine nicht näher spezifizierte Begleitorganik in den Ausmischwässern der Konzentrate einen nachgewiesenen Einfluss.

Als Oxidationsmittel, das im Gegensatz zu ECA-Anolyten nicht chlorierend wirkt, haben bei der Anwendung von Chlordioxid vorhandene oxidierbare Rückstände bzw. Inhaltsstoffe des Ausmischwassers eine zehrende, Nebenprodukt-bildende Wirkung.

In diesem Zusammenhang waren Untersuchungen zur FAC- bzw.  $\text{ClO}_2$ -Zehrung in Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe der zum Einsatz kommenden Ausmischwässer Teil des vorliegenden Forschungsvorhabens.



**Abb. 33: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und den Modellwässern I bis IV mit  $c(\text{FAC}) = 5 \text{ mg/L}$**

In einer ersten Versuchsreihe wurde für die Anwendung von ECA-Anolyt mit Hilfe der Extinktion im Wellenlängenbereich von 294 bis 297 nm die FAC-Zehrung in Abhängigkeit der Ausmischwasserqualität qualitativ untersucht. Entsprechend den Ergebnissen der nachstehenden Abb. 33 konnten für die mit verschiedenen Ausmischwässern hergestellten Anwendungslösungen von ECA-2 für den Zeitraum  $t = 30 \text{ min}$  abweichende FAC-Zehrungen ermittelt werden. Dabei zeigt sich, dass für die zur Ausmischung verwendeten Modellwässer I und II mit entsprechend hohem Hydrogenkarbonatgehalt und damit einhergehender Gesamttalkalität eine stärkere Zehrung im Vergleich zu Modellwasser III und IV aufweisen. Neben dem erhöhten Hydrogenkarbonatgehalt weisen die Modellwässer I, II und IV mit  $4,7 \text{ mg TOC/L}$  im Gegensatz zu Modellwasser III einen fünffach höheren TOC-Gehalt auf. Zusammenfassend führen daher die vorliegenden Ergebnisse zu der Einschätzung, dass sich TOC und Hydrogenkarbonat im

Ausmischwasser von Anolyt-Anwendungslösungen additiv in Form einer erhöhten FAC-Zehrung negativ auswirken.

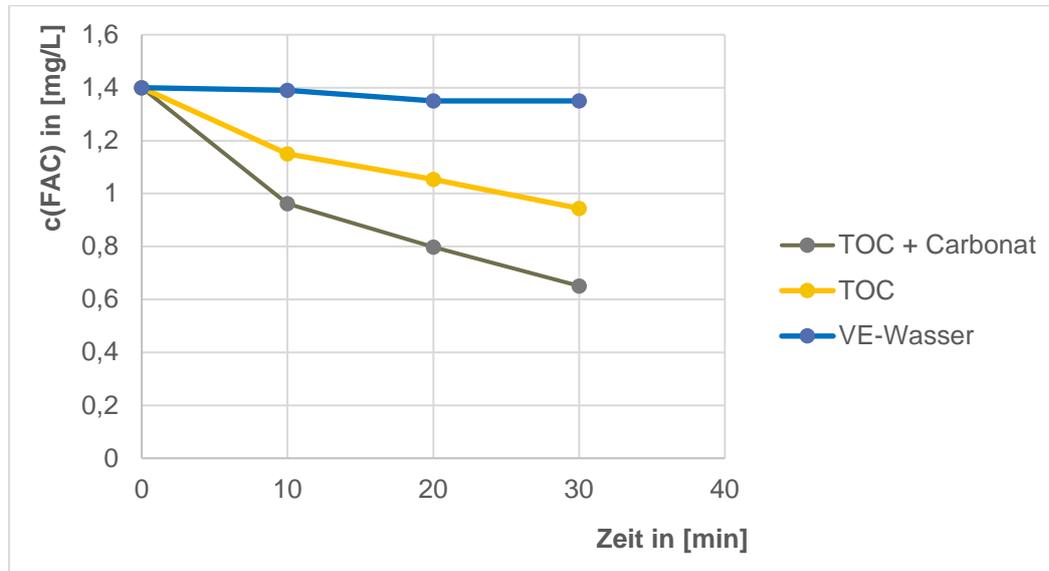


Abb. 34: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und VE-Wasser zuzüglich  $c(\text{TOC}) = 5 \text{ mg/L}$  und  $c(\text{HCO}_3^-) = 150 \text{ mg/L}$

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der zuvor beschriebene negative Einfluss von Hydrogenkarbonat sowie des TOC in Ausmischwässern für die FAC-Stabilität in Anolytanwendungslösungen erneut geprüft. In diesem Zusammenhang bestätigen die in Abb. 34 dargestellten Ergebnisse die zuvor beschriebene Annahme.

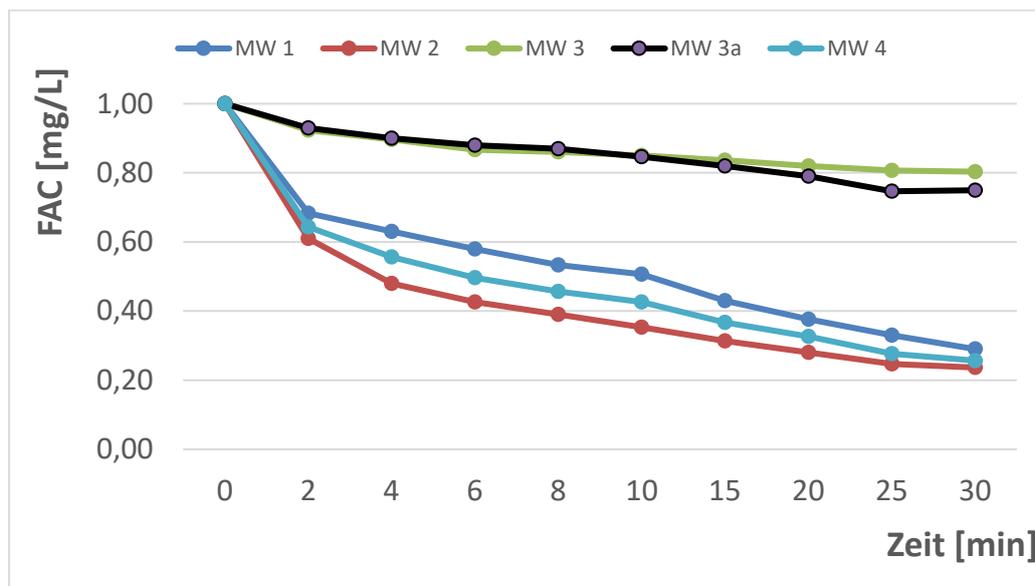
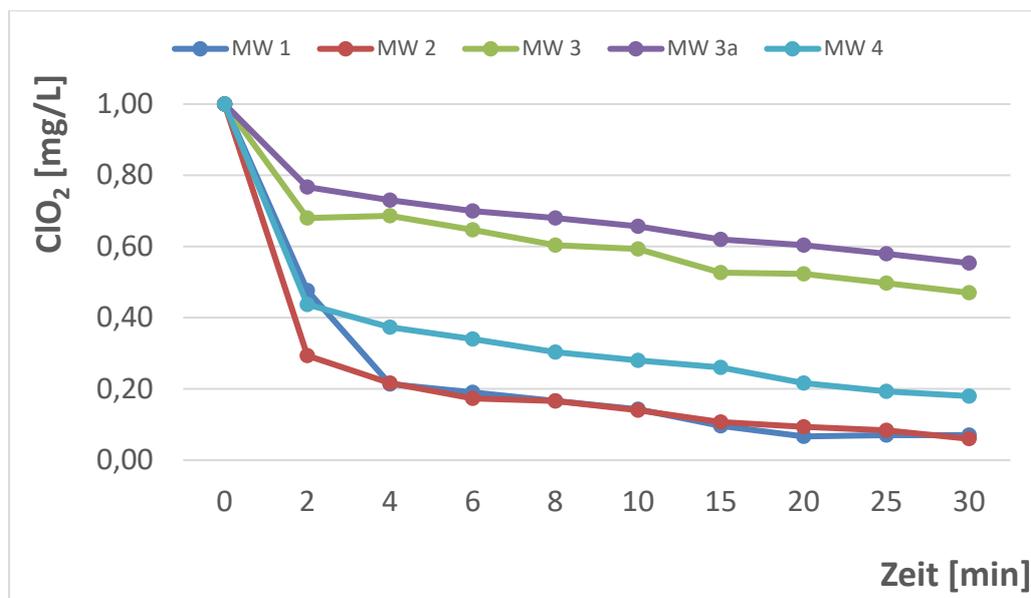
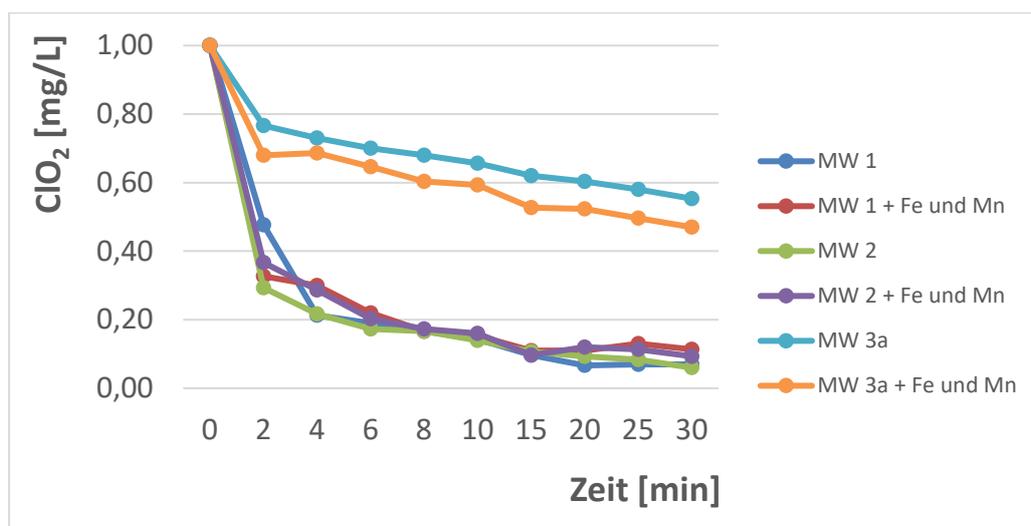


Abb. 35: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die FAC-Zehrung in Anolyt-Anwendungslösungen auf der Basis von ECA-2 und Modellwässern mit  $c(\text{FAC}) = 1 \text{ mg/L}$



**Abb. 36: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen auf der Basis von  $\text{ClO}_2$ -1 und verschiedenen Modellwässern mit  $c(\text{ClO}_2) = 1 \text{ mg/L}$**

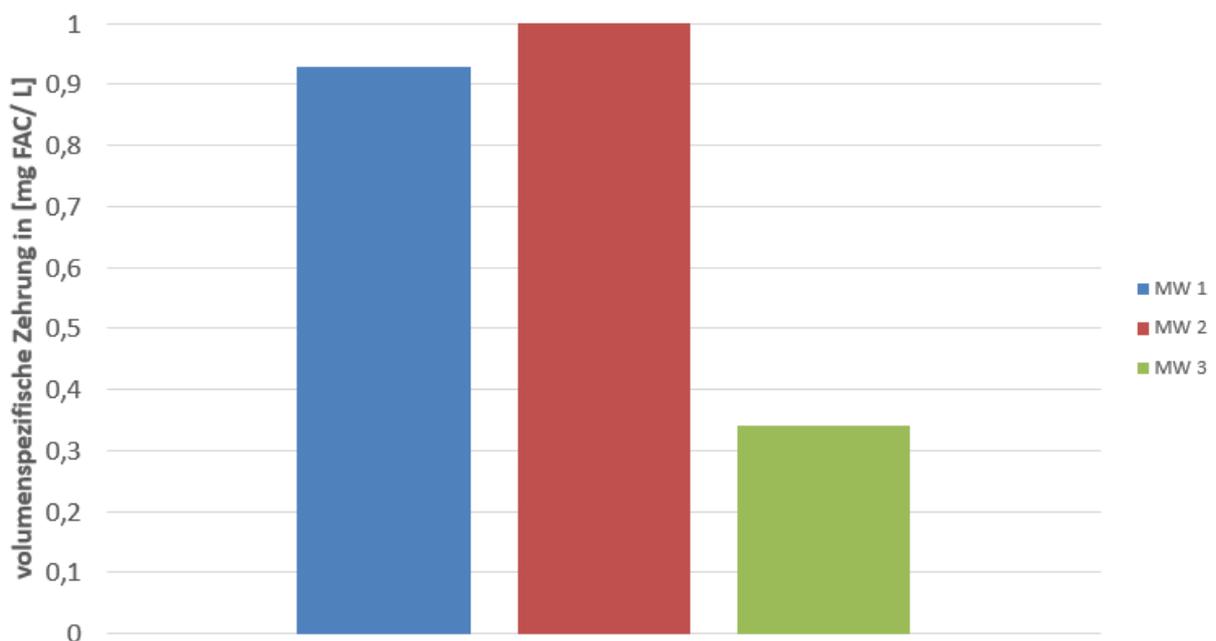


**Abb. 37: Übersicht zum Einfluss der Ausmischwasserqualität auf die Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen auf der Basis von  $\text{ClO}_2$ -1 und verschiedenen Modellwässern mit  $c(\text{ClO}_2) = 1 \text{ mg/L}$  zzgl.  $c(\text{Fe(II)}) = 0,2 \text{ mg/L}$  &  $c(\text{Mn(II)}) = 0,05 \text{ mg/L}$**

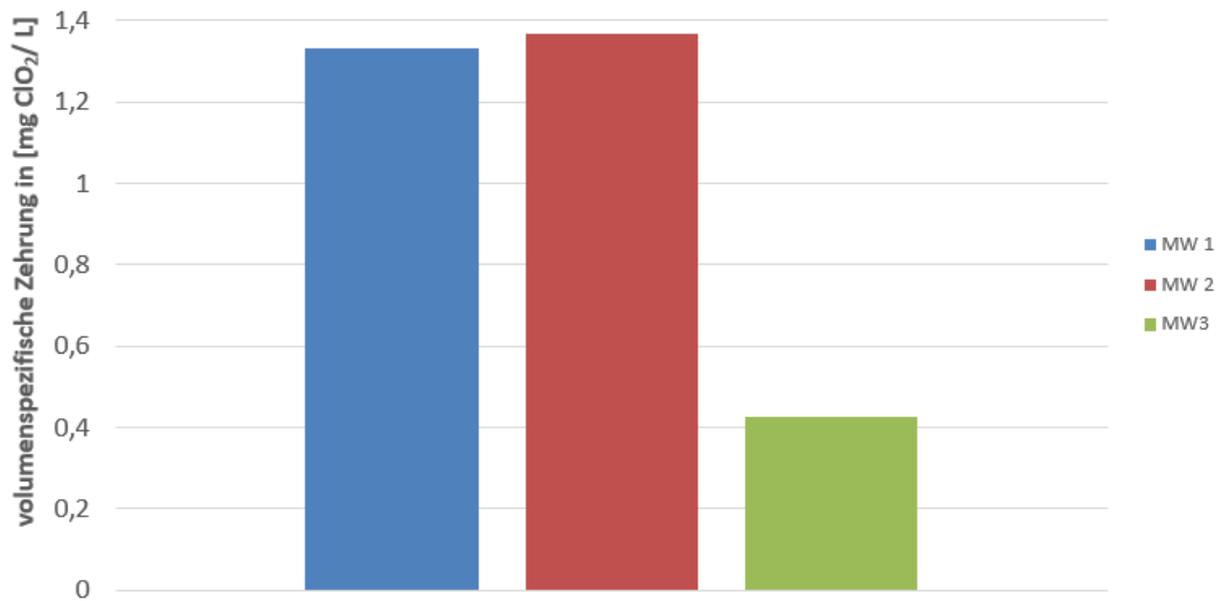
Anschließend wurden die Untersuchungen auf Chlordioxid sowie auf die Wirkung von Metallionen im Ausmischwasser für Chlordioxidanwendungslösungen ausgeweitet (s. Abb. 35 bis 37). Dabei konnte für Anolytanwendungslösungen der negative kombinatorische Einfluss von Hydrogenkarbonat und TOC, d.h. im Ausmischwasser vorhandener gelöster Organik, erneut bestätigt werden. Im Vergleich dazu wurde für die Chlordioxidanwendungslösungen eine stärkere Zehrungswirkung der eingesetzten

Modellwässer beobachtet. Das Vorhandensein von zweiwertigen Metallionen im Bereich trinkwasserkonformer Grenzen im Ausmischwasser hat ebenfalls eine zehrende Wirkung zur Folge. Selbige ist jedoch in Relation zum Einfluss von Hydrogenkarbonat und gelöster, oxidierbarer Organik zweitrangig.

Vor diesem Hintergrund war die Quantifizierung der volumenspezifischen Zehrung der innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens zum Einsatz kommenden Modellwässer von abschließendem Interesse. Abb. 52 des Anhangs fasst diesbezüglich die Versuchsdurchführung der assoziierten Messreihen exemplarisch am Beispiel von Modellwasser I zusammen. Ausgehend von Anwendungslösungen mit einer Konzentration von  $c(\text{FAC}/\text{ClO}_2) = 1 \text{ mg/L}$  wurde für Selbige im Anschluss an die Ausmischung nach definierten Zeitintervallen  $\Delta t_1$  bis  $\Delta t_x$  die Konzentration an freiem Chlor bzw. Chlordioxid ermittelt und durch Zugabe entsprechender Volumenanteile an Konzentrat wieder auf den Ausgangsmesswert von  $1 \text{ mg/L}$  eingestellt. Dieses Prozedere wurde solange wiederholt bis keine Zehrung der Ausmischwässer in den entsprechenden Anwendungslösungen nachweisbar war. Aus den aufsummierten Dotiervolumina der Konzentrate wurde abschließend die volumenspezifische Zehrung der Modellwässer quantifiziert. Die Ergebnisse dazu werden in den nachstehenden Abb. 38 und 39 wiedergegeben.



**Abb. 38: Quantifizierung der spezifischen FAC-Zehrung der Modellwässer I bis III in Anolytanwendungslösungen von ECA-2 mit  $c(\text{FAC}) = 1 \text{ mg/L}$**



**Abb. 39: Quantifizierung der spezifischen ClO<sub>2</sub>-Zehrung der Modellwässer I bis III in Chlordioxidanwendungslösungen von ClO<sub>2</sub>-1 mit c(ClO<sub>2</sub>) = 1 mg/L**

Erwartungsgemäß zeigen die Modellwässer mit erhöhten Hydrogenkarbonat- und TOC-Gehalten volumenspezifisch in den Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen eine um den Faktor 3 bis 4 höhere Zehrung gegenüber den antimikrobiologisch wirksamen Inhaltsstoffen.

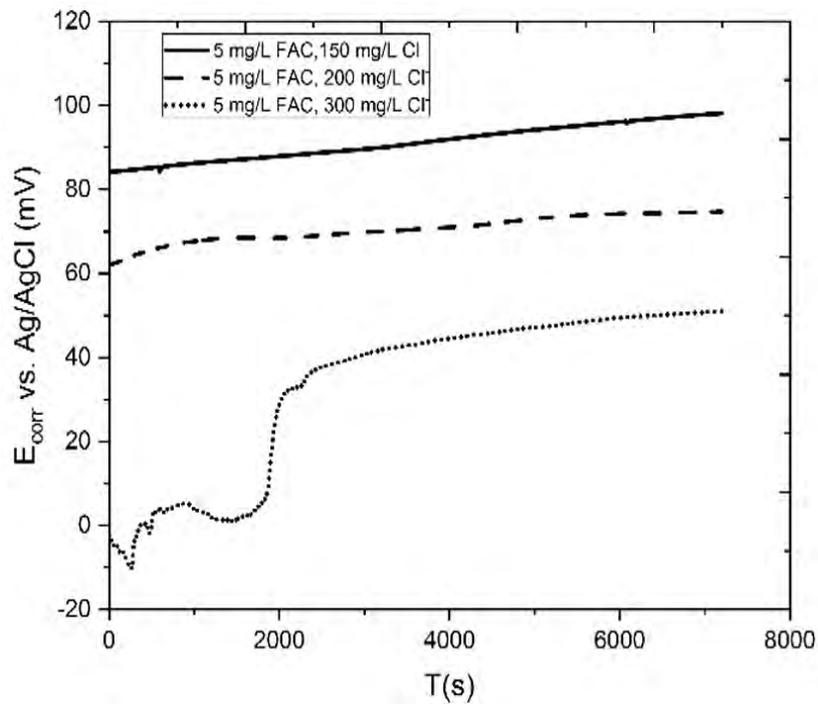
## 6. Literaturverzeichnis

- (1) Adams L. C. et al., Inorg. Chem., Vol. 31, No. 17, S. 3534-3541, **1992**
- (2) Agius G., Burkeen S. und Mynatt J., MBAA TQ, Vol. 41, S. 42-44, **2004**
- (3) Al-Haq M., Sugiyama J. und Isobe S., Food Sci. Technol. Res., Vol. 11, Nr. 2, S. 135-150, **2005**
- (4) ASTM G 48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution
- (5) Back W., BRAUWELT, Nr. 24-25, 766-777, **2003**
- (6) Baoping C. et al., Corrosion Science, Vol. 52, S. 3235–3242, **2010**
- (7) Bode U., Chemie Ingenieur Technik, Vol. 78, Nr. 11, 1615-1622, **2006**
- (8) Bolyard M. und Snyder Fair P., Environ. Sci. Technol., Vol. 26, No. 8, S. 1663-1665, **1992**
- (9) Briggs D.E., Brewing Science and practise, Woodhead publishing, **2004**
- (10) Czechowski M. H., MBAA TQ, Vol. 29, 86-88, **1992**
- (11) DIN-Taschenbuch 219, Korrosion und Korrosionsschutz, 3.Auflage, Beuth Verlag GmbH, **2002**
- (12) Dirksen J., MBAA TQ, Vol. 40, No. 2, 111-113, **2003**
- (13) Gordon G. et al., Journal AWWA, S. 89-97, **1993**
- (14) Hoigne J. und Bader H., Wat. Res., Vol. 28, No. 1, S. 45-55, **1994**
- (15) Hricova D. et al., Journal of Food Protection, Vol. 71, No. 9, S. 1934-1947, **2008**
- (16) Kunzmann Ch. und Ahrens A., BRAUWELT, Nr. 21, S. 551-554, **2007**
- (17) Len S.-V. et al., J. Agric. Food Chem., Vol. 50, Nr. 1, S. 209-212, **2002**
- (18) Manger H.-J., Armaturen, Rohrleitungen, Pumpen, Wärmeübertrager und CIP-Anlagen in der Gärungs- und Getränkeindustrie, VLB Berlin PR- und Verlagsabteilung, 1. Auflage, **2013**
- (19) Moayed M. H., Materials and Corrosion, Vol. 56, No.1, 39-43, **2005**
- (20) Nowell L. H. und Hoigne J., Wat. Res., Vol. 26, No. 5, S. 593-598, **1992**
- (21) Nowell L. H. und Hoigne J., Wat. Res., Vol. 26, No. 5, S. 599-605, **1992**
- (22) Oomori T. et al., ANALYTICAL SCIENCE, Vol. 16, S. 365-369, **2000**
- (23) Refaey S. A. M. et al., Applied Surface Science, 242, 1-2, S.114-120, **2015**

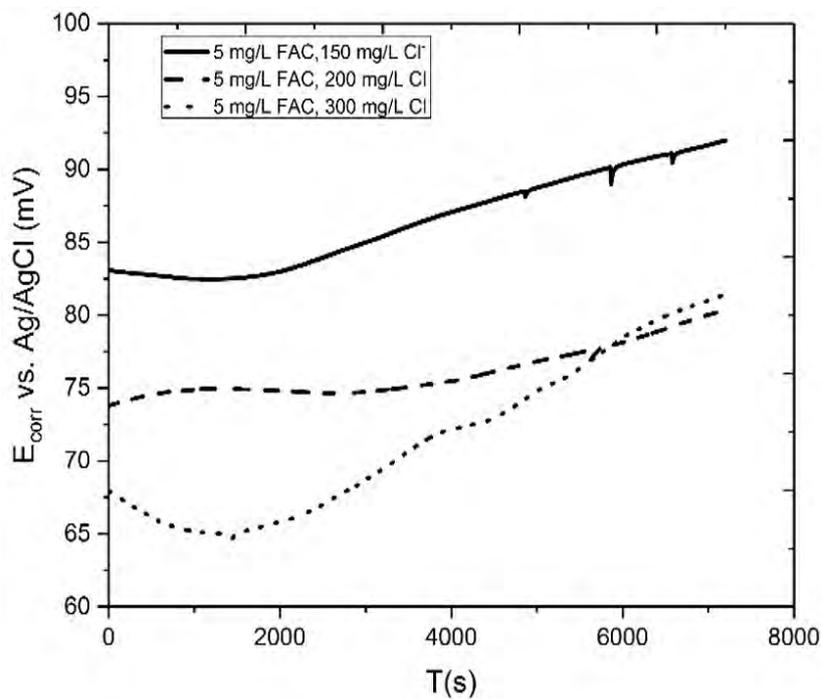
- (24) Reimann S., Getränkeindustrie, Nr.4, 18-21, **2012**
- (25) Roeske W. und Müller Ch., BRAUWELT, Nr. 11, S. 287-292, **2003**
- (26) Scheidegger R., Werkstoffe und Korrosion, Vol. 31, 387-393, **1980**
- (27) Tan H. et al., Journal of Food Science, Vol. 52, No. 6, S. 1704-1711, **2011**
- (28) Wanklyn J.N., Corrosion Science, 21, 3, S. 211-225, **1981**
- (29) Yang Q, Electrochimica Acta, Vol. 45, S. 3927-3937, **2000**

## 7. Anhang

### 7.1. Abbildungen



**Abb. 40: Ruhepotential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen in Metall-Metall-Spaltbildnern (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl)**



**Abb. 41: Ruhepotential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen in Metall-PEEK-Spaltbildnern (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl)**

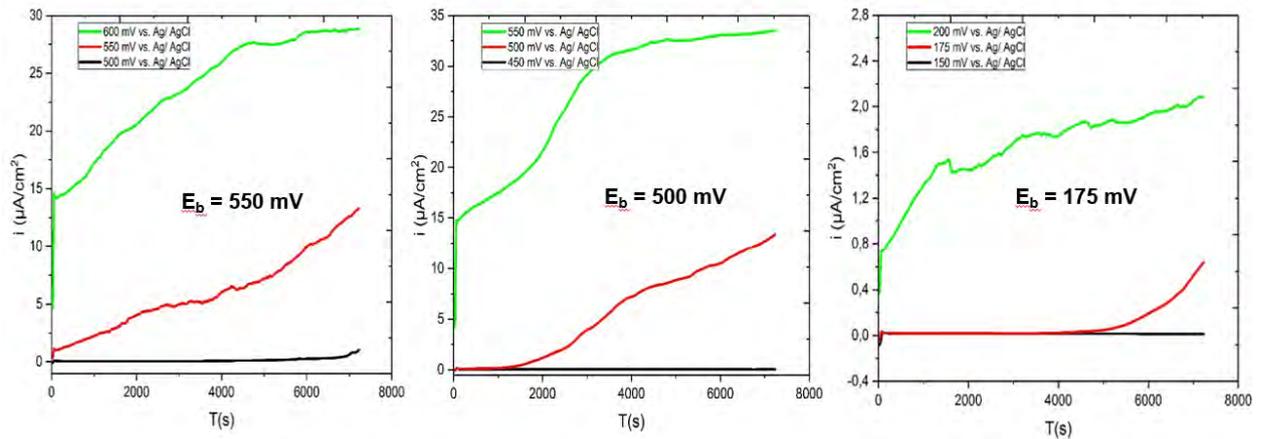


Abb. 42: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen, Metall-Metall-Spaltbildner (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl<sup>-</sup>; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl<sup>-</sup>; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl<sup>-</sup>)

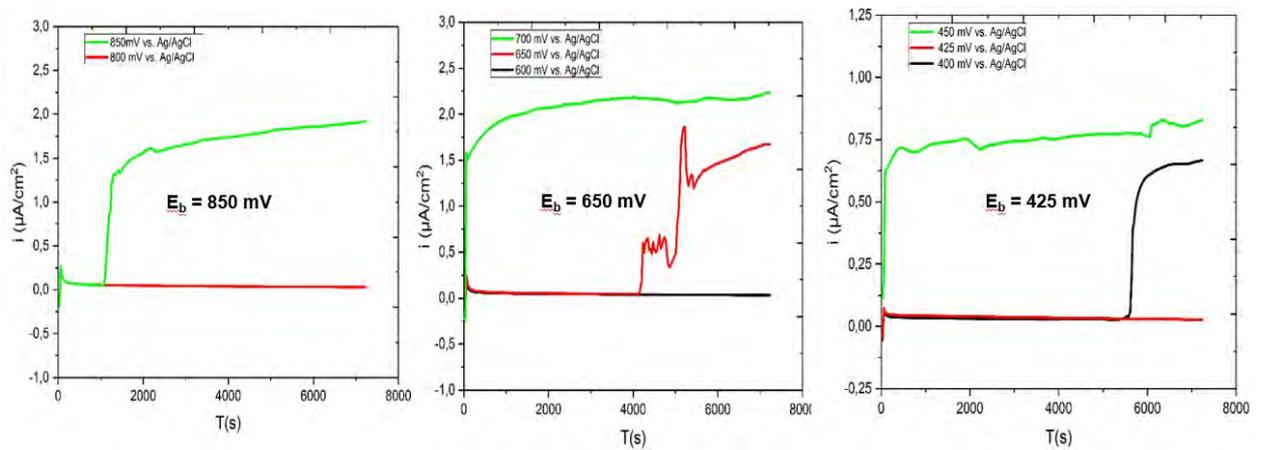


Abb. 43: Stromdichte-Zeit-Kurven des Werkstoffes 1.4301 bei verschiedenen Chlorid-Konzentrationen, Metall-PEEK-Spaltbildner (5 mg/l FAC & 150 mg/l Cl<sup>-</sup>; 5 mg/l FAC & 200 mg/l Cl<sup>-</sup>; 5 mg/l FAC & 300 mg/l Cl<sup>-</sup>)

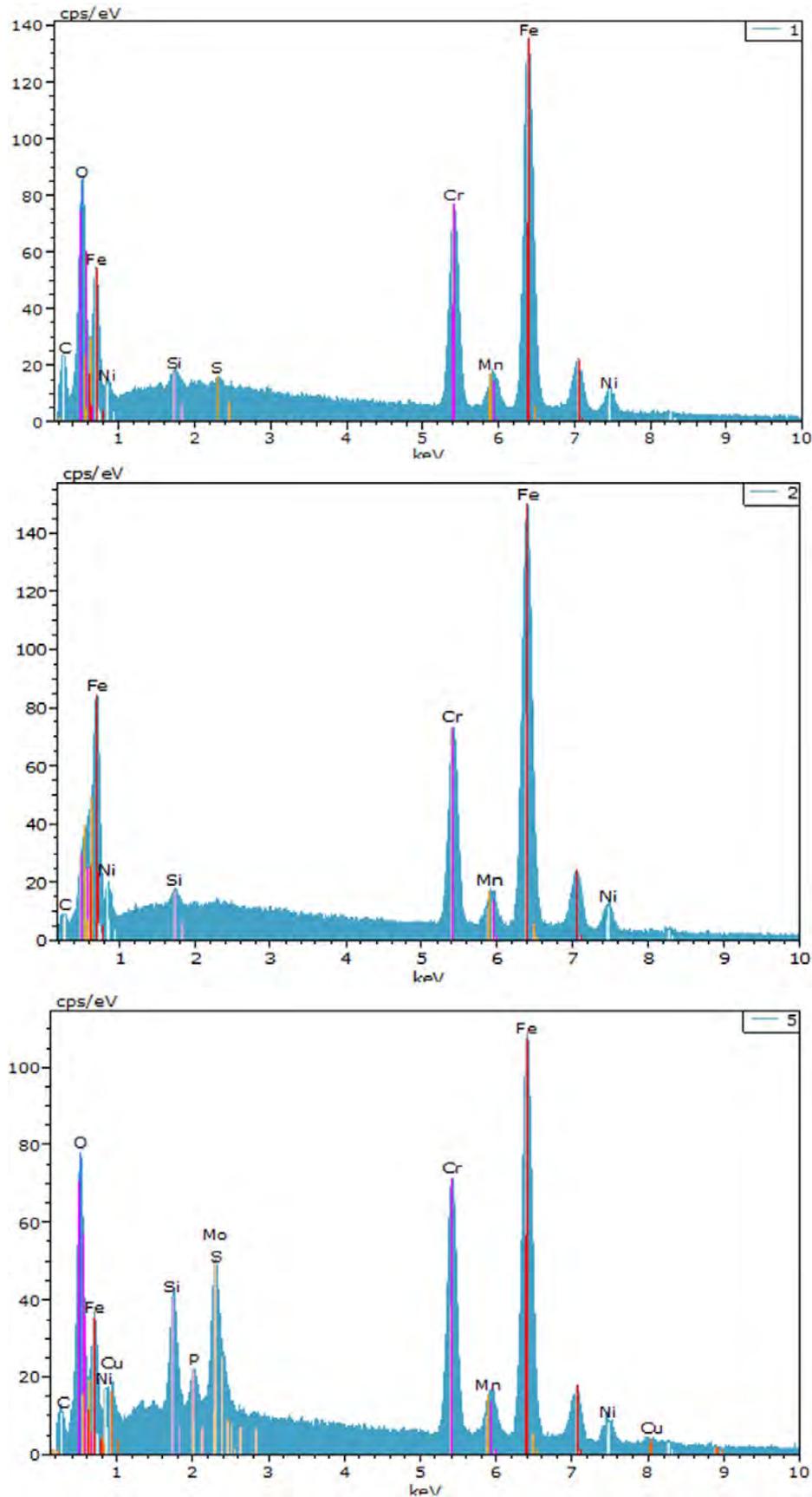
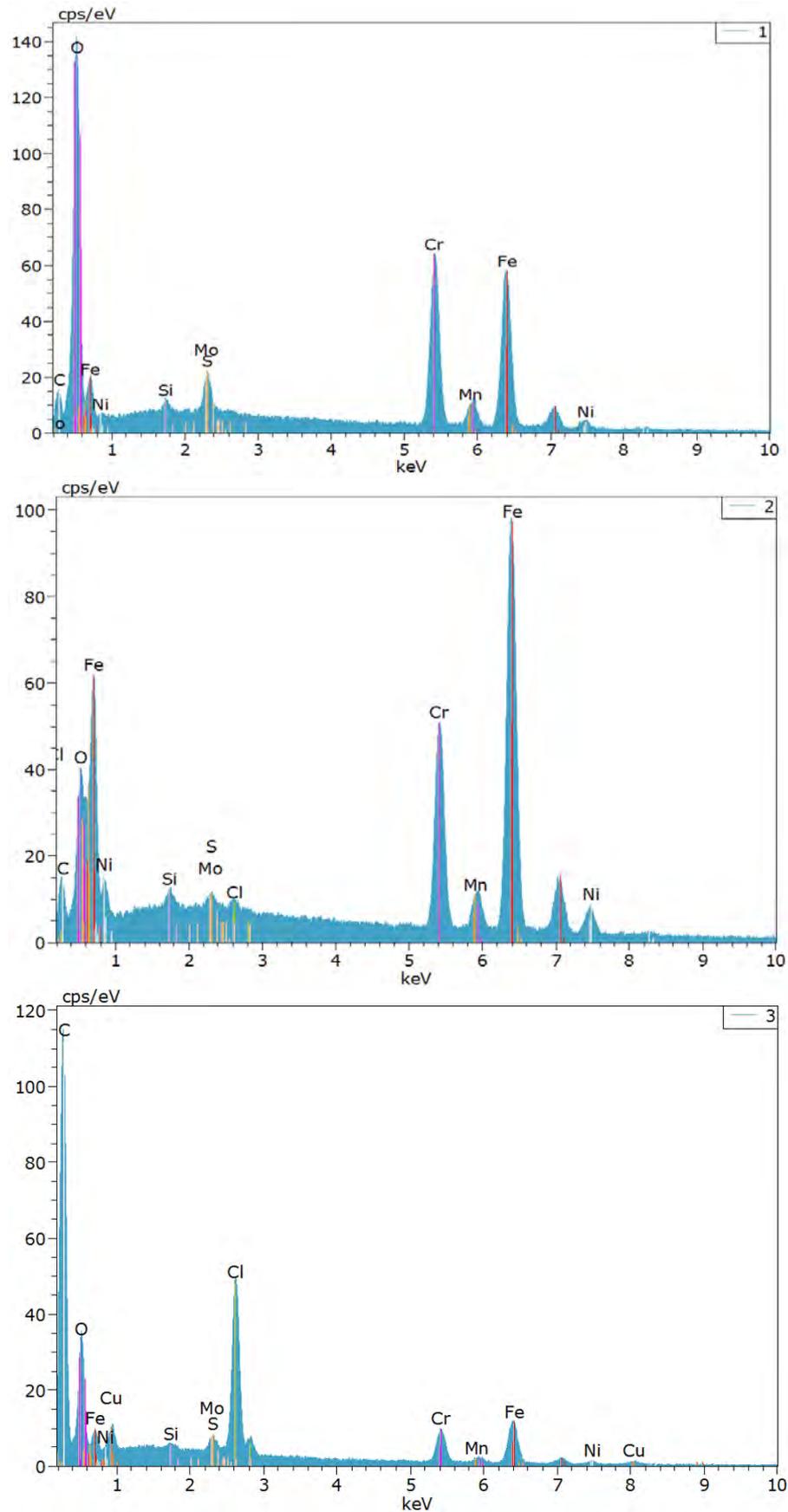
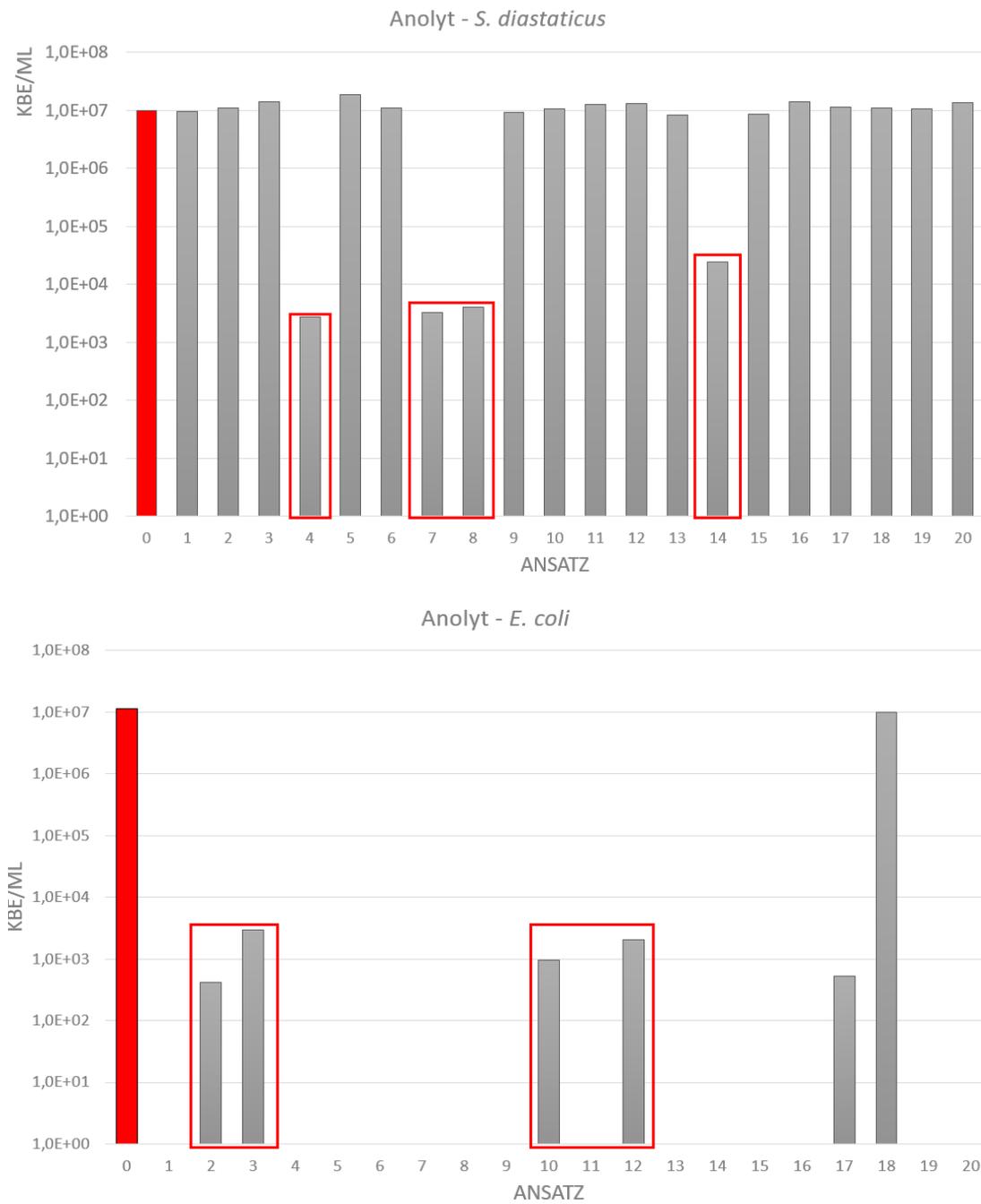


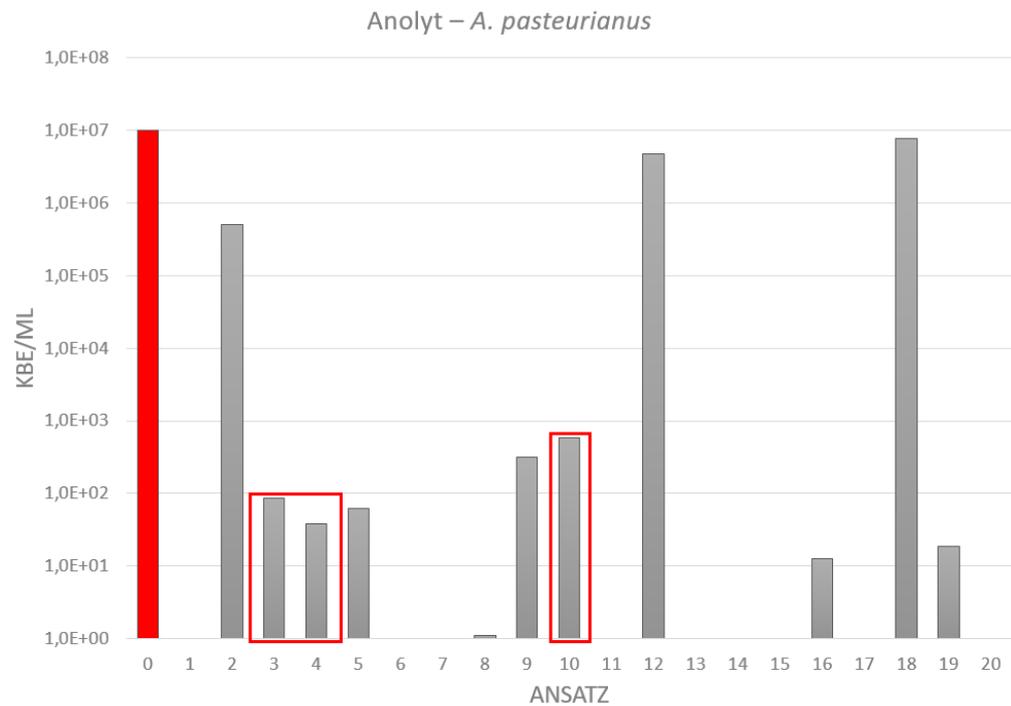
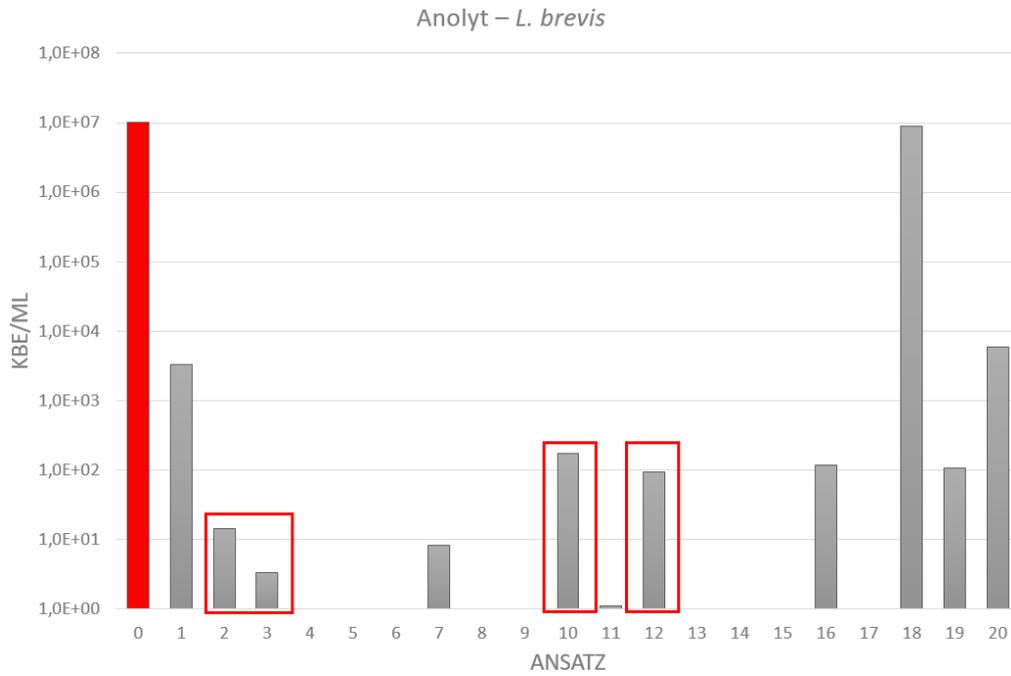
Abb. 44: EDX-Spektren der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Metall-Spaltanordnung mit den Bereichen 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten)



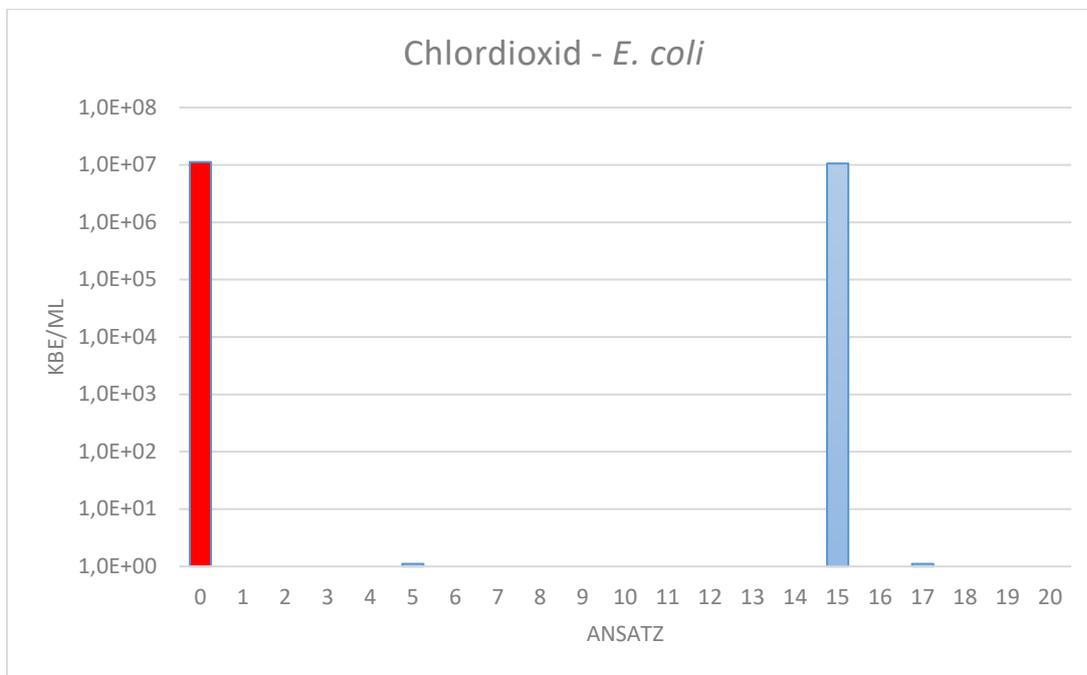
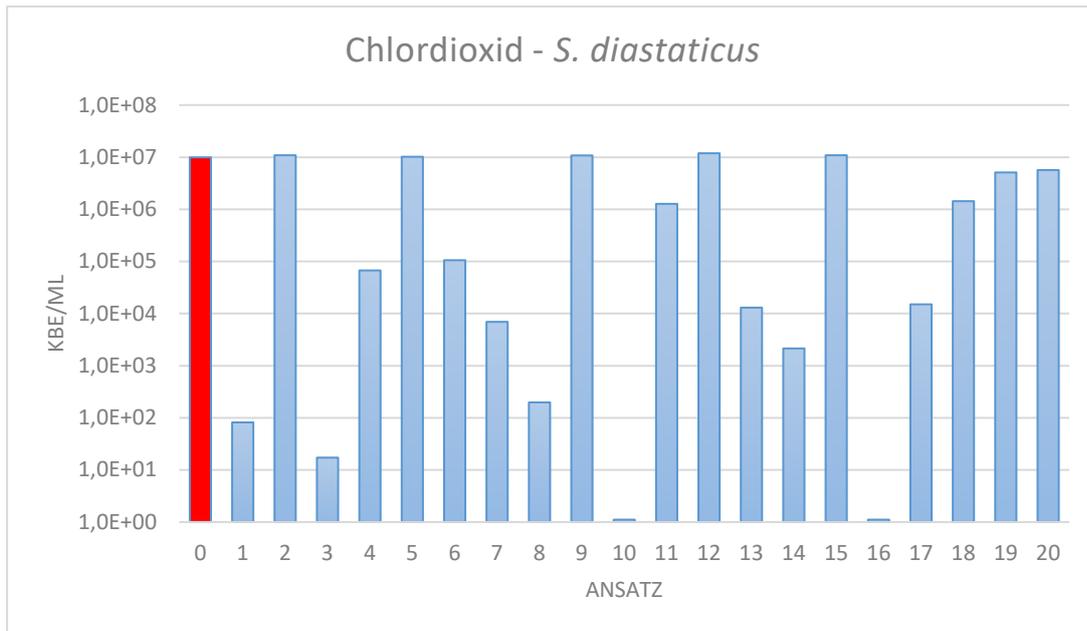
**Abb. 45: EDX-Spektren der Prüfkörperoberfläche des Werkstoffes 1.4301 in der Spaltregion für die Metall-Polymer-Spaltanordnung mit den Bereichen 1 (oben), 2 (Mitte) und 3 (unten)**



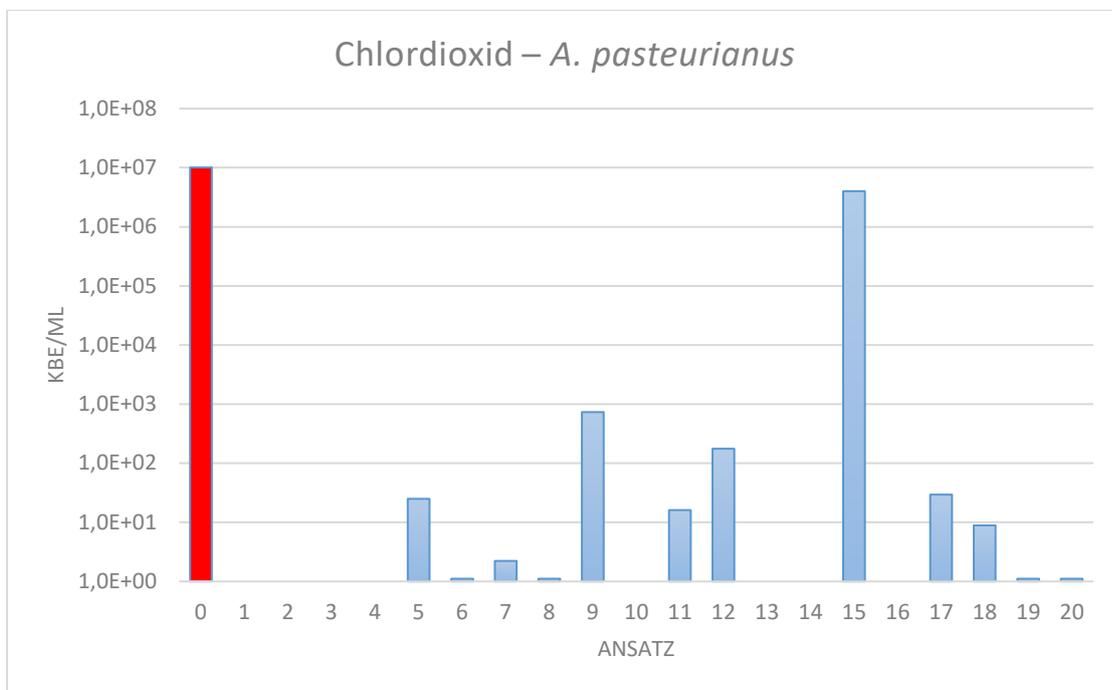
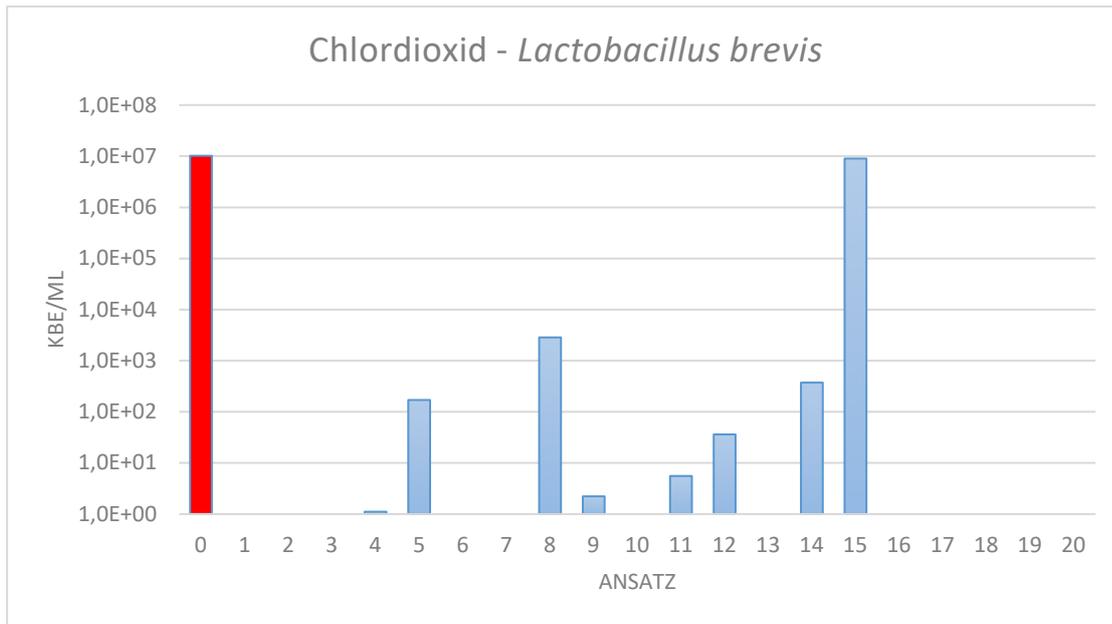
**Abb. 46:** Übersicht zu den MLK-Werten von ECA-Analyt für die Testkeime *S. diastaticus* (oben) und *E. coli* (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur



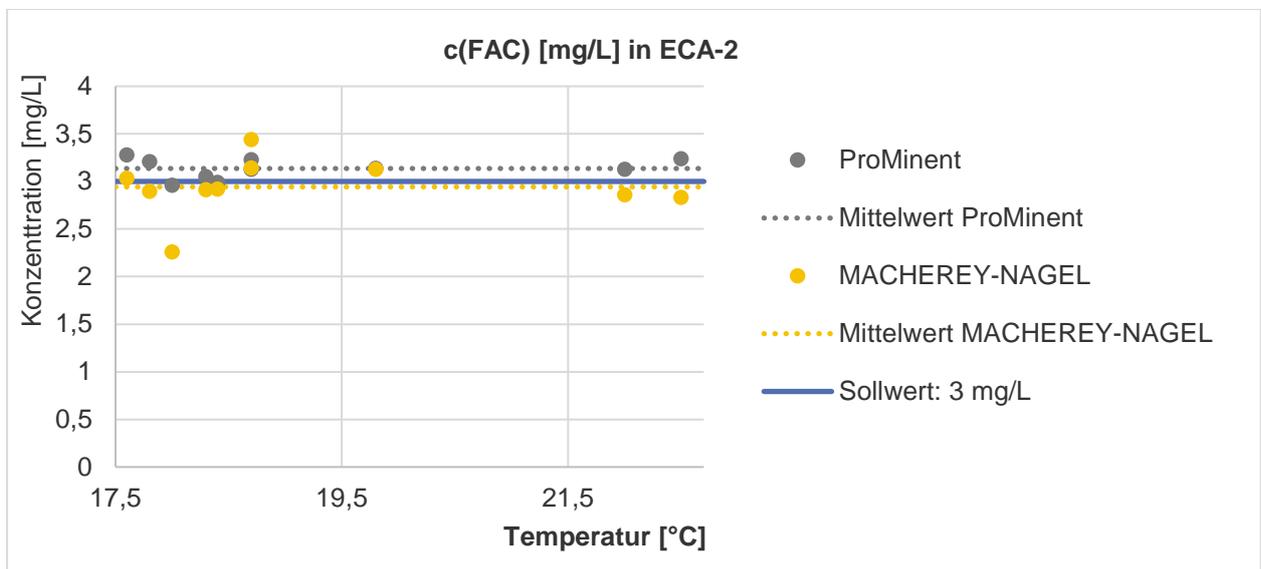
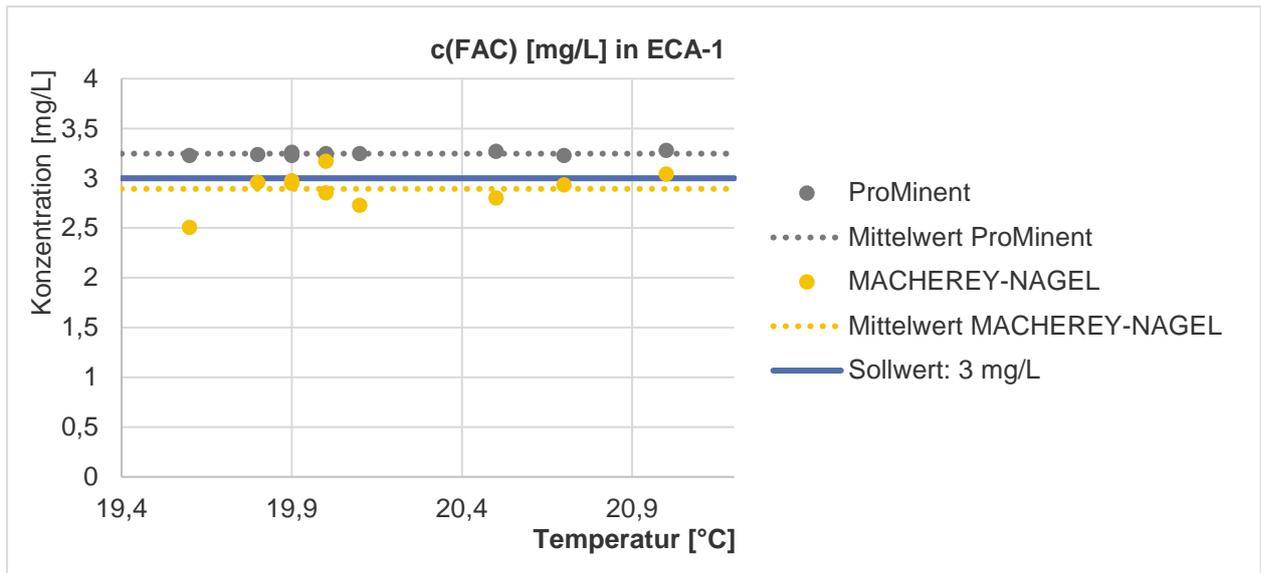
**Abb. 47: Übersicht zu den MLK-Werten von ECA-Analyt für die Testkeime *L. brevis* (oben) und *A. pasteurianus* (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur**



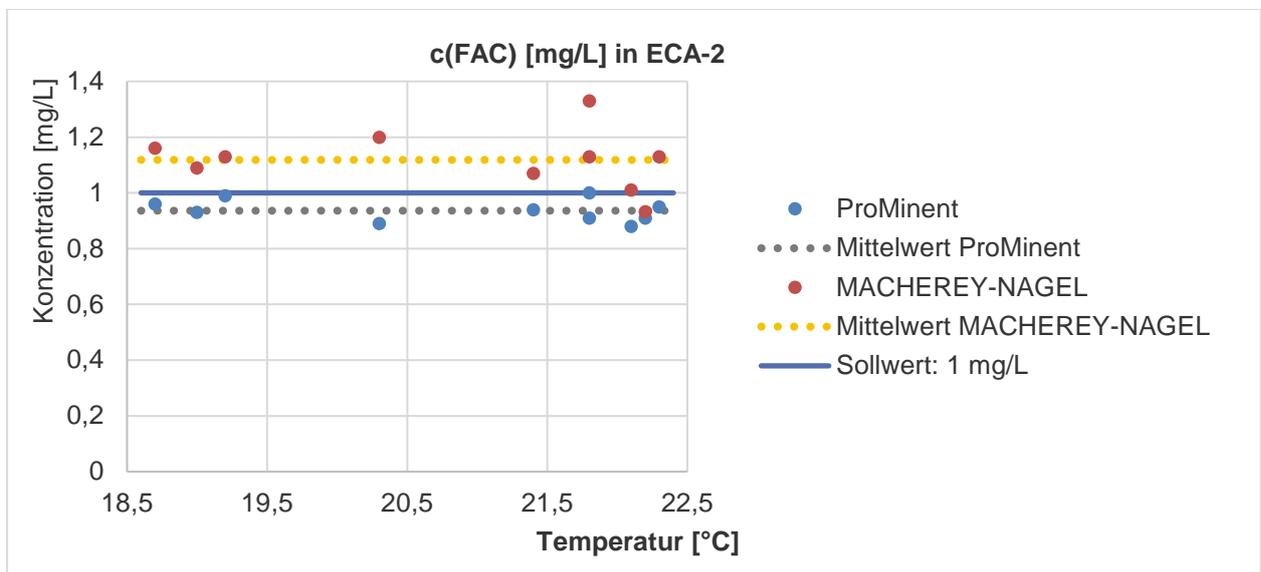
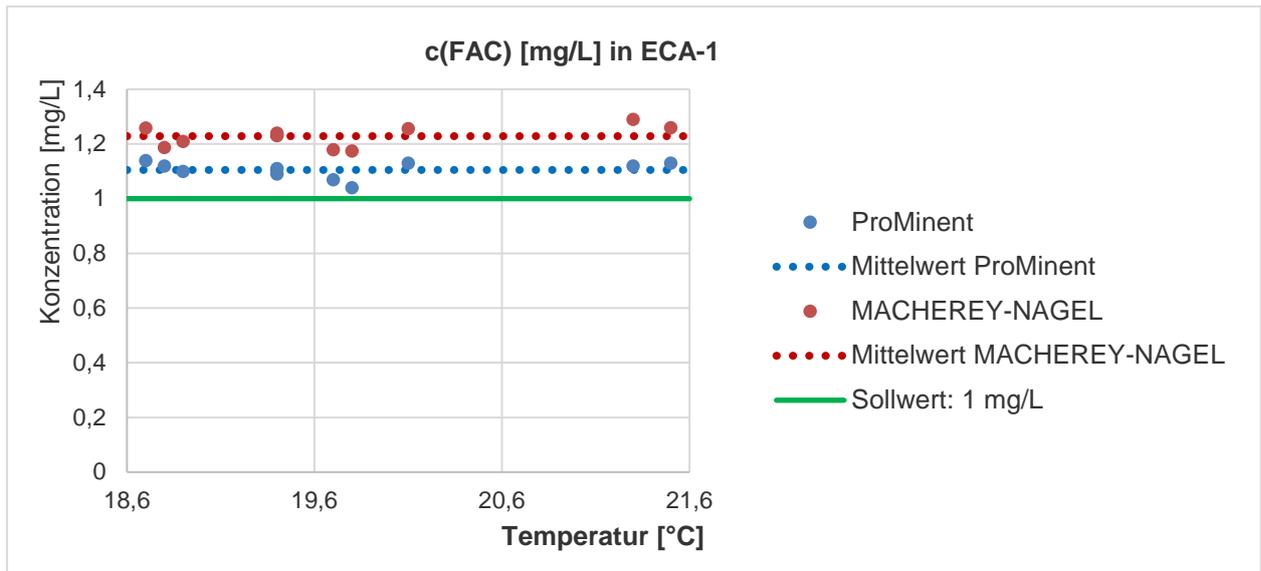
**Abb. 48: Übersicht zu den MLK-Werten von Chlordioxid für die Testkeime *S. diastaticus* (oben) und *E. coli* (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur**



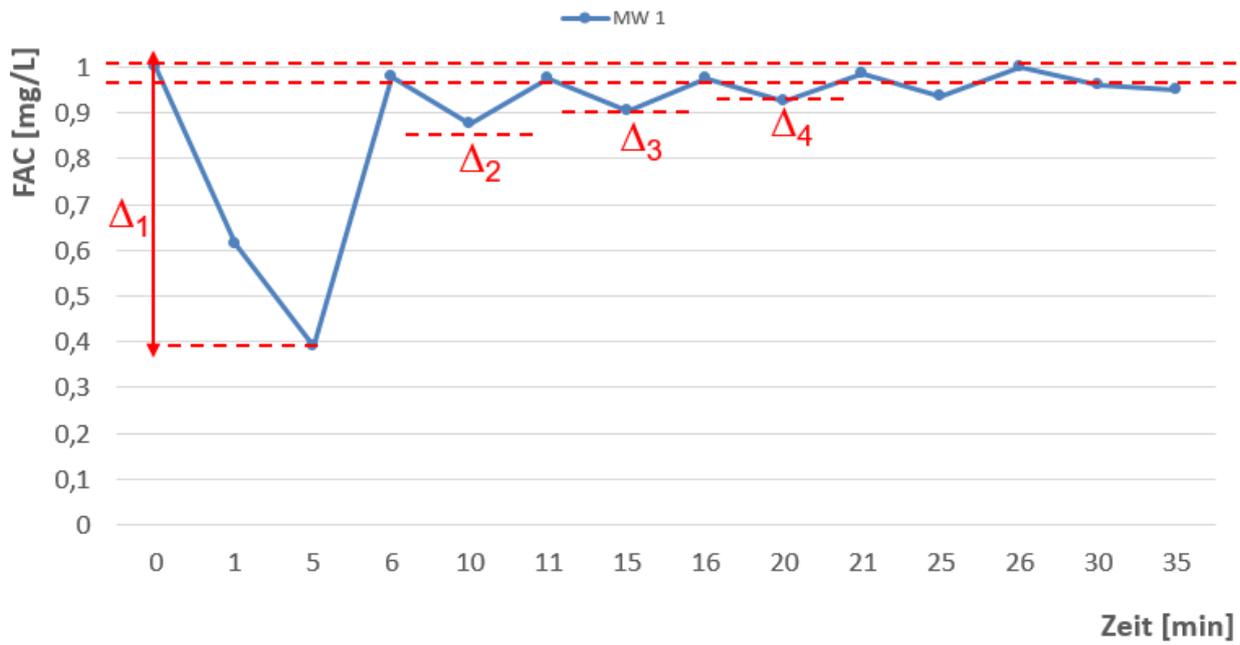
**Abb. 49: Übersicht zu den MLK-Werten von Chlordioxid für die Testkeime *L. brevis* (oben) und *A. pasteurianus* (unten) bei variierenden Stufenkombinationen der Einflussgrößen pH-Wert, c(FAC) und Temperatur**



**Abb. 50: Übersicht zu den Messunsicherheiten bei der photometrischen Quantifizierung von FAC in Anolytanwendungslösungen von ECA-1 (oben) und ECA-2 (unten) mit  $c(\text{FAC}) = 3 \text{ mg/L}$**



**Abb. 51: Übersicht zu den Messunsicherheiten bei der photometrischen Quantifizierung von FAC in Analytanwendungslösungen von ECA-1 (oben) und ECA-2 (unten) mit c(FAC) = 1 mg/L**



**Abb. 52: Darstellung der Versuchsdurchführung zur Quantifizierung der volumenspezifischen Absolutzehrung der Ausmischwässer am Beispiel von Modellwasser I**

## 7.2. Tabellen

**Tab. 11: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers I vor und nach dem Autoklavieren**

	Beginn	Ende
pH [-]	7,50	8,27
Ca-Härte [°dH]	13,40	12,35
Mg-Härte [°dH]	2,50	3,65
GH [°dH]	15,90	16,00
m-Wert	3,39	3,23
KH [°dH]	9,49	9,04
NKH [°dH]	6,41	6,96
RA [°dH]	5,31	4,99

**Tab. 12: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers II vor und nach dem Autoklavieren**

	Beginn	Ende
pH [-]	7,76	7,41
Ca-Härte [°dH]	13,45	8,55
Mg-Härte [°dH]	3,05	2,95
GH [°dH]	16,50	11,50
m-Wert	5,48	3,78
KH [°dH]	15,34	10,58
NKH [°dH]	1,16	0,92
RA [°dH]	11,07	7,72

**Tab. 13: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers I vor und nach der Sterilfiltration**

	Beginn	Ende
pH [-]	7,81	7,79
Ca-Härte [°dH]	15,1	15,40
Mg-Härte [°dH]	3,9	3,65
GH [°dH]	19,0	19,05
m-Wert	3,80	3,81
KH [°dH]	10,64	10,67
NKH [°dH]	8,36	8,38
RA [°dH]	5,77	5,75

**Tab. 14: Gegenüberstellung ausgewählter Parameter des Modellwassers II vor und nach der Sterilfiltration**

	Beginn	Ende
pH [-]	7,69	7,78
Ca-Härte [°dH]	13,4	13,55
Mg-Härte [°dH]	2,8	2,75
GH [°dH]	16,2	16,30
m-Wert	5,26	5,31
KH [°dH]	14,73	14,87
NKH [°dH]	1,47	1,43
RA [°dH]	10,50	10,60

**Tab. 15: Gegenüberstellung des TOC des Modellwassers I vor und nach der Sterilfiltration**

	TOC [mg/l]
vor der Filtration	3,65
nach der Filtration	3,58

**Tab. 16: Bestimmung der notwendigen Thiosulfatmenge zur Inaktivierung spezifischer FAC-Konzentrationen**

<b>FAC-Konzentration</b>	<b>absolute Menge</b>	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung</b>
7,5 mg/l	0,75 mg	0,296 ml
5,0 mg/l	0,5 mg	0,197 ml
3,0 mg/l	0,3 mg	0,118 ml
1,0 mg/l	0,1 mg	0,039 ml

**Tab. 17: Bestimmung der notwendigen Thiosulfatmenge zur Inaktivierung spezifischer Chlordioxidkonzentrationen**

<b>ClO<sub>2</sub>-Konzentration</b>	<b>absolute Menge</b>	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung</b>
4,0 mg/l	0,4 mg	0,22 ml
3,0 mg/l	0,3 mg	0,165 ml
1,75 mg/l	0,175 mg	0,096 ml
0,5 mg/l	0,05 mg	0,028 ml

**Tab. 18: Bestimmung der notwendigen Dosiermengen für 1n NaOH und HCl zur pH-Werteinstellung von Anolytanwendungslösungen**

<b>Konz.</b>	<b>pH (Soll)</b>	<b>pH (Ist)</b>	<b>Dosiermenge [ml]</b>
1,0 mg/l	pH4	4,04	3,33
	pH8	8,01	0,04
3,0 mg/l	pH4	4,02	3,39
	pH8	8,00	0,05
5,0 mg/l	pH4	3,99	3,43
	pH8	8,00	0,05
7,5 mg/l	pH4	4,00	3,50
	pH8	8,00	0,05

**Tab. 19: Bestimmung der notwendigen Dosiermengen für 1n NaOH und HCl zur pH-Werteinstellung von Chlordioxidanwendungslösungen**

Konz.	pH (Soll)	pH (Ist)	Dosiermenge [ml]
0,5 mg/l	pH4	3,94	3,35
	pH8	8,02	0,03
1,75 mg/l	pH4	4,00	3,24
	pH8	7,99	0,02
3,0 mg/l	pH4	4,01	3,27
	pH8	8,00	0,03
4,0 mg/l	pH4	3,99	3,25
	pH8	8,01	0,06

**Tab. 20: Darstellung des Versuchsplans zur Aufstellung einer Dosis-Wirkungs-Matrix für ECA-Analyt gegenüber den ausgewählten Testkeimen**

Versuchsblock	Versuchs-Nr.	pH-Wert [-]	c(FAC) [mg/L]	Temp. [°C]
I	1	6,0	3,0	20
	2	5,0	1,0	10
	3	7,0	1,0	30
	4	5,0	5,0	30
	5	7,0	5,0	10
	6	6,0	3,0	20
II	7	5,0	5,0	10
	8	7,0	5,0	30
	9	6,0	3,0	20
	10	5,0	1,0	30
	11	6,0	3,0	20
	12	7,0	1,0	10
III	13	4,0	3,0	20
	14	6,0	7,5	20
	15	6,0	3,0	40
	16	6,0	3,0	5
	17	6,0	3,0	20
	18	6,0	0,0	20
	19	8,0	3,0	20
	20	6,0	3,0	20

**Tab. 21: Darstellung des Versuchsplans zur Aufstellung einer Dosis-Wirkungs-Matrix für Chlordioxid gegenüber den ausgewählten Testkeimen**

Versuchsblock	Versuchs-Nr.	pH-Wert [-]	c(ClO <sub>2</sub> ) [mg/L]	Temp. [°C]
I	1	5,0	3,00	30
	2	5,0	0,50	10
	3	7,0	3,00	10
	4	6,0	1,75	20
	5	7,0	0,50	30
	6	6,0	1,75	20
II	7	6,0	1,75	20
	8	7,0	3,00	30
	9	5,0	0,50	30
	10	5,0	3,00	10
	11	6,0	1,75	20
	12	7,0	0,50	10
III	13	6,0	1,75	20
	14	6,0	1,75	5
	15	6,0	0,00	20
	16	6,0	4,00	20
	17	6,0	1,75	20
	18	6,0	1,75	40
	19	4,0	1,75	20
	20	8,0	1,75	20

## Ergebnistransfer in die Wirtschaft

**Tab. 22: Übersicht zu den Transfermaßnahmen**

Maßnahmen während der Projektlaufzeit:				
Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum	Status
PA	Projektvorstellung, fortlaufende Versuchsplanung und Ergebnisdiskussion mit den Vertretern aus Wirtschaft und Forschung	Vorstellung des Projekts & Diskussion der geplanten Arbeiten	08.06.2017	umgesetzt
		Ergebnisvorstellung & Diskussion der Arbeitsschritte für den Zeitraum Jul. – Dez. 2018	14.06.2018	umgesetzt
		Ergebnisvorstellung & Diskussion der Arbeitsschritte für den Zeitraum Jan. – Jun. 2019	22.02.2019	umgesetzt
		Abschlusspräsentation & Diskussion aller erzielten Ergebnisse	26.09.2019	umgesetzt
FV	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Vorstellung des Projekts & erster Ergebnisse in Fachvorträgen auf der Eurocorr	Sept. 2018	umgesetzt
		Vorstellung des Projekts & erster Ergebnisse in Fachvorträgen auf GfKORR-Veranstaltungen	Okt. 2018	umgesetzt
		Vorstellung des Projekts & erster Ergebnisse in Fachvorträgen auf der NACE 2019, Nashville	März 2019	umgesetzt
Maßnahmen nach Abschluss der Projektlaufzeit:				
Newsletter TWA	Rasche und umfassende Publikation des Abschlusses des F&E-Projekts sowie der Verfügbarkeit des Schlussberichts	Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts im Internet via VLB-Homepage	Jan. 2020	geplant
		Publikation in den TWA der VLB-Frühjahrstagung 2020	Mrz. 2020	geplant
AB	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bereitstellung des Abschlussberichts im Internet über die Homepages der beteiligten Projektpartner (BAM & VLB)	Jan. 2020	geplant
FV	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in Fachvorträgen auf der Eurocorr	Sept. 2020	offen
		Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in Fachvorträgen auf GfKORR-Veranstaltungen	Okt. 2020	offen
		Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in Fachvorträgen auf VLB-Veranstaltungen	Mrz. 2020	geplant
FP	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in einer Fachpublikation	Jun. 2020	geplant
BB	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Forschungsergebnisse werden in die Beratungstätigkeiten zum Thema "Einsatz vor-Ort erzeugter, chlorbasierter Desinfektionsmedien" integriert	Okt. 2019	umgesetzt
Lehre	Aus- und Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Forschungsergebnisse werden in die Aus- & Weiterbildung an der VLB zum Thema Reinigung, Desinfektion und CIP integriert	Okt. 2019	umgesetzt

Erste Schritte zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden bereits während der Projektlaufzeit realisiert. Weitere Maßnahmen zur Verwertung und Verbreitung der Projektergebnisse sind im Anschluss an das Projekt vorgesehen.

Eine Fachpublikation ist zur Mitte des Jahres 2020 geplant. Die Information über die Verfügbarkeit des Schlussberichts sowie dessen Bereitstellung werden zu Beginn des Jahres 2020 umgesetzt. Die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse in Form eines Fachvortrags auf einer VLB-Fachveranstaltung ist für die Frühjahrstagung 2020 eingeplant. Die Übernahme der Ergebnisse in Aus- und Weiterbildung sowie in die Beratungstätigkeit ist zum Herbst 2019 erfolgt.

## **Darstellung des wissenschaftlich-technischen Nutzens**

Die entscheidenden Erkenntnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens basieren auf der erstmaligen Beschreibung der Korrosionschemie in Werkstoff-Elektrolyt-Systemen basierend auf den Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 sowie den chlorhaltigen Elektrolyten ECA-Anolyt und Chlordioxidlösung bei variierender Ausmischwasserqualität unter Metall-Metall- und Metall-Nichtmetall-Spaltbedingungen.

In diesem Zusammenhang konnte eindeutig aufgezeigt werden, dass für die Aktivierung der Werkstoffe, d.h. deren elektrochemische Auflösung, sowohl der Chloridgehalt der eingesetzten Elektrolyte als auch deren Konzentration an freiem Chlor bzw. Chlordioxid verantwortlich sind. Chloridkonzentrationen  $>150$  mg/L sollten in den Anwendungslösungen der Konzentrate zwingend vermieden werden. Die Konzentration des freien Chlors (FAC) und Chlordioxids sollte 5 bzw. 2 mg/L nicht überschreiten.

Bei dem Vergleich der gewählten Spaltanordnungen wird ersichtlich, dass Metall-Metall-Spalte gegenüber Metall-Nichtmetall-Spalten immer ein niedrigeres Spaltkorrosionspotential zeigten und demnach korrosionsanfälliger sind.

Die Ionenzusammensetzung der Ausmischwässer für ECA-Anolyt sowie nasschemisch erzeugte Chlordioxidkonzentrate zeigte einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsneigung der untersuchten Werkstoff-Elektrolyt-Systeme. Dabei konnte für Hydrogenkarbonat ein inhibierender Effekt aufgezeigt werden. Als besonders kritisch für die Anwendung als Ausmischwasser für Chlordioxid- und Anolytanwendungslösungen sind Karbonat-/ Hydrogenkarbonat-freie Wässer mit saurem pH-Wert ( $\leq 5,0$ ) einzuordnen. Im Gegensatz dazu zeigen Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen auf der Basis von Ausmischwässern mit niedrigem Hydrogenkarbonatgehalt eine deutlich reduzierte volumenspezifische Zehrung gegenüber den bakterizid wirkenden Inhaltsstoffen freies Chlor und Chlordioxid. Ein niedriger Gehalt an gelöster Organik sowie oxidierbarer Anorganik wie z.B. zweiwertige Metallionen in den Ausmischwässern ist im Hinblick auf die Chlor- bzw. Chlordioxidzehrung in den Anwendungslösungen ebenfalls von Vorteil.

Die Produktionsanlagen der Brau- und Getränkeindustrie sind heutzutage z.T. sehr komplex und bezüglich der enthaltenen Baugruppen kleingliedrig, sodass für alle Anlagenoberflächen eine visuelle Bewertung zumeist unmöglich ist. Verarbeitungsfehler in Form qualitativ unzureichender Schweißverbindungen können u.a. zu den als besonders kritisch bewerteten Metall-Metall-Mikrospaltanordnungen führen. Vor diesem

Hintergrund ermöglichen die vorliegenden Informationen seitens der Anwender ihre zum Einsatz kommenden Anolyt- bzw. Chlordioxidanwendungslösungen neu zu bewerten. Des Weiteren können die Unternehmen der Brau- und Getränkeindustrie eine präventive Risikobewertung für ihre Produktionsanlagen bezüglich konstruktiv unvermeidbarer Metall-Metall- bzw. Metall-Nichtmetall-Spaltanordnungen vornehmen.

Die bauliche Ausführung der Elektrolysezellen sowie die Betriebsvariablen Flussrate, Flüssigkeitsdruck, Stromdichte und –spannung bedingen Anolyt-Konzentrate mit großen Schwankungsbreiten in Bezug auf die Konzentrationen an frei verfügbarem Chlor (FAC) und assoziiertem Chlorid. In diesem Zusammenhang können die vorliegenden Forschungsergebnisse von Getränke herstellenden Betrieben dahingehend genutzt werden, an Hand der physikalisch-chemischen Charakteristik der verschiedenen ECA-Anolyte in Relation zum eigenen, standortspezifischen Prozesswasser sowie im Hinblick auf die umzusetzenden Desinfektionsmaßnahmen ein passendes Produkt mit optimaler Schnittmenge aus antimikrobiologischer Wirksamkeit und Korrosionsrisiko auszuwählen. Für die Hersteller der zur vor-Ort-Erzeugung notwendigen Elektrolysezellen besteht auf der Basis der generierten Ergebnisse die Möglichkeit ihre Produkte im Hinblick auf das FAC/Chlorid-Verhältnis unter dem Gesichtspunkt der Korrosivität zu bewerten und darauf anlagenseitig in Form der Anpassung der obenstehenden Einflussgrößen ggf. zu reagieren. Hierbei stehen vor allem Elektrolysezellen im Fokus, bei denen die Betriebsmittel im Durchfluss an der Anode vorbeigeführt werden. Bei den dabei entstehenden ECA-Anolyten handelt es sich im eigentlichen Sinn um elektrochemisch modifizierte NaCl-Solen, deren FAC/Chlorid-Verhältnis maßgeblich durch die Umsatzrate des Chlorids zu Chlor in Form der anodenseitig aufgezwungenen Oxidation bestimmt wird.

Die Anwesenheit oxidierbarer anorganischer sowie organischer Verbindungen in trinkwasserkonformen Konzentrationen in den für die Ausmischung der Anolyt- und Chlordioxidkonzentrate vorgesehenen Prozesswässern bedingt die Zehrung der antimikrobiologisch wirksamen Komponenten. Um eine Zehrung der antimikrobiologisch wirksamen Komponenten zu vermeiden, kann es für die Anwender vor Ort erzeugter, Chlor-basierter Desinfektionsmedien sinnvoll bzw. notwendig sein ihre Wasseraufbereitung vor dem zuvor geschilderten Hintergrund dahingehend anzupassen, problematische Wasserinhaltsstoffe wie Eisen(II), Mangan(II) und erhöhte TOC-Gehalte vollständig zu entfernen und den Hydrogenkarbonatgehalt zu senken.

## **Gegenüberstellung der Ergebnisse und Ziele des Forschungsvorhabens**

Das Forschungsprojekt AiF IGF 487 ZN und das vorliegende Anschlussprojekt zielten darauf ab, die vor-Ort erzeugten und Chlor-basierten Desinfektionsmedien ECA-Anolyt und Chlordioxid in automatisierten Reinigungsverfahren im Hinblick auf die Vermeidung von Loch- und Spaltkorrosion an Produktionsanlagen der Getränkeindustrie langfristig und sicher einsetzen zu können. Die Untersuchung der Einflüsse der Oberflächentopografie und -chemie von Edelstahl sowie der standortspezifischen Verdünnungswasserqualität auf das Korrosionsverhalten von CrNi(Mo)-Stählen bei Kontakt mit Anolyt- bzw. Chlordioxid-Anwendungslösungen war die Forschungsleistung, die innerhalb des vorliegenden Anschlussprojekts erbracht werden und in Kombination mit AiF IGF 487 ZN dazu beitragen soll, Korrosion und die dafür erforderlichen Voraussetzungen in den zuvor genannten Werkstoff/Elektrolyt-Kombinationen unter Praxisbedingungen zu beschreiben.

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde aufgezeigt, dass die vor Ort erzeugten, Chlor-basierten Desinfektionsmedien gegenüber den Anlagenwerkstoffen 1.4301 und 1.4404 bei in CIP-Prozessen der Getränkeindustrie etablierten Einsatzbedingungen unter Spaltbedingungen korrosiv wirken können. Neben der Spaltgröße, die 0,2 mm nicht unterschreiten sollte, spielt die Spaltanordnung eine entscheidende Rolle. In diesem Zusammenhang sind Metall-Metall-Spaltanordnungen deutlich kritischer als Metall-Nichtmetall-Spaltanordnungen

Es konnte eine eindeutige Differenzierung zwischen korrosiven und nicht korrosiven Einsatzbedingungen für freies Chlor (FAC) und Chlordioxid quantifiziert werden. Einsatzkonzentrationen von freiem Chlor mit  $\leq 5,0$  mg/L und von Chlordioxid mit  $\leq 2,0$  mg/L sind zwingend einzuhalten. Der assoziierte Chloridgehalt sollte 150 mg/L nicht überschreiten. Diesbzüglich unterschreiten die in der Getränkeindustrie gängigen Anwendungsbedingungen i.d.R. die zuvor genannten Bedingungen, daher wurde von der Konfektionierung der Anolyt- und Chlordioxidanwendungslösungen abgesehen.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass Ausmischwässer mit erhöhtem Hydrogenkarbonatgehalt eine korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen gleichzeitig jedoch in Kombination mit erhöhtem Gehalt an gelöstorganischem Kohlenstoff und für Chlordioxid zzgl. oxidierbarer Anorganik (Fe(II) und Mn(II)) auch in trinkwasserkonformen Konzentrationen eine FAC- bzw. deutlich erhöhte  $\text{ClO}_2$ -Zehrung aufweisen.

Für Anolytanwendungslösungen konnte unter den gewählten Einsatzbedingungen unabhängig von der Ausmischwasserqualität eine ausreichende antimikrobiologische Wirksamkeit gegenüber den verwendeten Testkeimen aufgezeigt werden. Im Gegensatz dazu, bedingt die Ausmischung von Chlordioxid in Wässern mit erhöhtem Hydrogenkarbonatgehalt eine deutliche Abnahme der Wirksamkeit der resultierenden Anwendungslösungen bei vergleichbarer Konzentration und Einsatzdauer. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die als Forschungsziel benannten Fragestellungen beantwortet werden konnten.

## Verwendung der Zuwendung

**Tab. 23: Übersicht zum spezifischen Personaleinsatz der einzelnen Arbeitspakete (AP) an den Forschungsstellen (FS) 1 und 2**

Arbeitspakete	Forschungsstelle	Personalmonate
1	I	0,45
	II	0,5
2	I	1,1
	II	1
3	-	0
	II	3
4	-	0
	II	12
5	-	0
	II	1
6	I	9,12
	-	0
7	I	13,315
	-	0
8	I	8,35
	II	4
9	I	1
	II	1
<b>Summe</b>	<b>I</b>	<b>33,335</b>
	<b>II</b>	<b>22,5</b>

Der personelle und zeitliche Aufwand für die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete wird als notwendig und angemessen betrachtet. Er entspricht im Wesentlichen dem im Zuwendungsbescheid befürworteten Aufwand.

Für das Projekt wurde eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit bis 30.06.2019 bewilligt. Gründe hierfür waren:

- 1.) Auf Grund der langen Zeitspanne von 20 Monaten zwischen Antragseinreichung (Mai 2015) und Zugang des Zuwendungsbescheids (Januar 2017) führte eine defensive Personalplanung vor allem bei Forschungsstelle 2 zu einem Personaldefizit zum Zeitpunkt des Projektstarts (Januar 2017). Zusätzlich bedingte

die Langwierigkeit des zum Eingang des Zuwendungsbescheids assoziiert durchgeführten, projektbezogenen Einstellungsverfahrens einen Arbeitsbeginn erst zum Juli 2017, sodass sämtliche der Forschungsstelle 2 zuzuordnenden Arbeitspakete (III, IV, V und VIII.2) zur Gewährleistung der vollumfänglichen, inhaltlichen Umsetzbarkeit im Arbeitsplan um 6 Monate verschoben wurden.

- 2.) Für die Forschungsstelle 1 war die Umsetzung der Arbeitspakete VI.2 und VII.2 ein iterativer Prozess, der assoziiert zu den spezifischen Ergebnissen der Werkstoffprüfungen des Arbeitspakets IV der Forschungsstelle 2 erfolgte. Da das Arbeitspaket IV nur anteilig in 2017 seitens der Forschungsstelle 2 bearbeitet werden konnte, wurden Nacharbeiten in 2018 für die Arbeitspakete VI.2 und VII.2 notwendig.
- 3.) Das Arbeitspaket VIII zur Simulation möglicher Langzeiteinflüsse baute im Hinblick auf die zu untersuchenden Faktorenmatrizes zwingend auf den Forschungsergebnissen der Arbeitspakete IV bis VII auf, sodass dessen kausale Umsetzung erst zum Ende des Jahres 2018 bis zum Mai 2019 erfolgen konnte.