

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



VLB
BERLIN

Forschungsthema:

Die Bewertung und Abschätzung der Korrosionsneigung legierter Stähle beim Einsatz neuartiger, auf Chlor basierender und vor-Ort erzeugter Desinfektionslösungen im Anwendungsfeld der Reinigung und Desinfektion in der Getränkeindustrie



IGF-Vorhaben-Nr.:

487 ZN / GAG 3

Name der Forschungsstelle(n):

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. /
Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser
Fachbereich Wasserqualität, -Management und -Technologie



Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) /
Fachbereich 6.2 Korrosionsschutz von technischen Anlagen und Geräten



Kontakt:

Dr. rer. nat. Alfons Ahrens, ahrens@vlb-berlin.org
Dr. rer. nat. Johann Wilhelm Erning, wilhelm.erning@bam.de

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Bewilligungszeitraum:

1.9.2013 – 31.8.2015

SCHLUSSBERICHT



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

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 dem IGF-Vorhaben

Die Bewertung und Abschätzung der Korrosionsneigung legierter Stähle beim Einsatz neuartiger, auf Chlor basierender und vor-Ort erzeugter Desinfektionslösungen im Anwendungsfeld der Reinigung und Desinfektion in der Getränkeindustrie

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1) Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.; Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser; Fachbereich Wasserqualität, -Management und -Technologie; Seestrasse 13; D - 13353 Berlin

Nr. 2) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM); Fachbereich 6.2 - Korrosionsschutz von technischen Anlagen und Geräten; Unter den Eichen 87; D - 12205 Berlin

Das IGF-Vorhaben 487 ZN der Forschungsvereinigung Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

auf Grund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert

Berlin, den 23.12.2015

Ort/ Datum

Dr. Alfons Ahrens/ Dr. Johann Wilhelm Erning

Name und Unterschrift des/ der Projektleiter(s)
an der/ den Forschungsstelle(n)

*** Forschungsstelle 1:**

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.
Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser
Fachbereich Wasserqualität, -Management und -Technologie

Seestrasse 13
D-13353 Berlin

www.vlb-berlin.org

Projektleitung: Dr. rer. nat. Alfons Ahrens

Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Stefan Reimann; Dipl.-Ing. Ning Feng

ahrens@vlb-berlin.org

reimann@vlb-berlin.org

**** Forschungsstelle 2:**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 6.2 Korrosionsschutz von technischen Anlagen und Geräten

Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin

www.bam.de

Projektleitung: Dr. rer. nat. Johann Wilhelm Erning

Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Matthias Dimper

wilhelm.erning@bam.de

matthias.dimper@bam.de

Die im Schlussbericht vorgenommenen Markierungen verdeutlichen die Umsetzung der ausgewiesenen Arbeitsinhalte!

Berlin, den 23.12.2015

Danksagung

Das Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. und der Fachbereich 6.2 Korrosionsschutz von technischen Anlagen und Geräten 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 Technologie (BMWi) für die Bewilligung und Finanzierung des Vorhabens.

Besonderer Dank gilt:

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

Herrn Ton Buining (Calvatis GmbH)

Herrn Dr. Bruno Eschbach (Calvatis GmbH)

Herrn Sebastian Fischer (Blue Safety GmbH)

Herrn Galin Ivanov (FuMA-Tech GmbH)

Herrn Werner Jendrzejzyk (aquagroup AG)

Frau Kristina Naudorf (Jürgen Lührke GmbH)

Herrn Dr. Mathias Rothe (ProMaqua GmbH)

Herrn Jan Papenbrock (Blue Safety GmbH)

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

Herrn Dr. Hubertus Schlerkmann (Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH)

Herrn Frank Schulze (Jürgen Lührke GmbH)

Ohne Ihre kritische Beratung im Projektbegleitenden Ausschuss sowie der materiellen Unterstützung bei der Bereitstellung von metallischen Prüfkörpern und Chlor-basierten, vor-Ort erzeugten Desinfektionsmedien wäre die Durchführung des Projekts nicht möglich gewesen.

Zusammenfassung und Fazit

Die durchgeführten elektrochemischen Arbeiten innerhalb des Forschungsprojekts AiF IGF 487 ZN haben gezeigt, dass der Großteil der untersuchten Werkstoff-Elektrolyt-Systeme, basierend auf den Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 sowie den Desinfektionsmedien ECA-Anolyt und Chlordioxid, während der Polarisation im passiven Bereich bleibt und nicht kritisch wird.

Nur Systeme mit einer hohen Chloridkonzentration ($\geq 200 \text{ mg/L}$) überschreiten die kritische Stromdichte und werden aktiv. In den meisten Fällen der aktiven Versuchsreihen sind die kritischen Lochkorrosionspotentiale deutlich positiver als die ermittelten Ruhepotentiale. Die Repassivierungspotentiale liegen unterhalb der kritischen Potentiale und ebenfalls oberhalb der Ruhepotentiale, so dass ein mehr oder weniger gutes Repassivierungsvermögen vorliegt. Bei Systemen, bei denen die Ruhepotentiale negativer liegen als die Repassivierungs- und kritischen Lochkorrosionspotentiale, ist unter optimalen Bedingungen keine dauerhafte Lochkorrosion zu erwarten.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die Chloridkonzentration in den untersuchten Medien den größten Einfluss auf die Korrosionsneigung der Systeme hat. Der Einfluss der FAC- und Chlordioxidkonzentration ist indirekt vorhanden. Das heißt, FAC und ClO_2 haben in den untersuchten Konzentrationsbereichen keinen Einfluss auf das kritische Lochkorrosions- und das Repassivierungspotential sehr wohl aber auf das Ruhepotential. Bei gleichbleibendem kritischem Lochkorrosionspotential sorgt eine Verschiebung des Ruhepotentials in anodische Richtung für eine Verringerung der Potentialdifferenz, was eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge hat. Umgekehrt sorgt eine Verschiebung des Ruhepotentials in kathodische Richtung, bei gleichbleibendem kritischem Lochkorrosionspotential, für eine Vergrößerung der Differenz und somit für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Die Differenz zwischen Ruhe- und Repassivierungspotential ist im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit ebenfalls von großer Bedeutung, da Selbige eine Indikation dahin gehend liefert, ob sich ein System nach Rückkehr zum Ruhepotential wieder stabilisiert oder der Werkstoff durch anhaltende Korrosion fortlaufend geschädigt wird. Bei Systemen mit einer großen Potentialdifferenz reicht das Ruhepotential nicht aus, um die Korrosion fortzuführen.

Die Potentialdifferenz zwischen kritischem Lochkorrosions- und Repassivierungspotential sagt aus, wie schnell ein System repassiviert. Je kleiner die Potentialdifferenz, desto schneller repassiviert das System. Es ist also sehr wichtig, die Systeme als Ganzes zu betrachten.

In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass die Ruhepotentiale der Versuchsreihen mit Chlordioxid deutlich positiver sind als die Ruhepotentiale der Versuchsreihen mit ECA-Anolyt. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedlich starke Oxidationskraft der verschiedenen Medien zurückzuführen.

Die Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes haben ergeben, dass dieser ebenfalls keinen Einfluss auf die kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale hat. Sein Einfluss beschränkt sich auf die Lage des Ruhepotentials. Weiterhin hat der pH-Wert einen großen Einfluss auf das Zersetzungspotential. Das Zersetzungspotential ist kein genau definiertes Potential mit festem Wert, sondern von lösungs- beziehungsweise versuchsspezifischen Parametern und ganz besonders vom pH-Wert und somit vom Vorhandensein von Hydroxidionen abhängig. Wird das Zersetzungspotential während der Polarisierung erreicht beziehungsweise überschritten, zersetzt sich der Elektrolyt unter Stromaufnahme in seine Bestandteile, wodurch die Stromdichte wächst, obwohl kein Materialabtrag am Werkstoff stattfindet.

Eine künstliche Alterung in Form einer Vorbeanspruchung durch die simulierten Reinigungs- und Desinfektionszyklen mit ECA-Anolyt hat keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Die Kurvenverläufe sowie E_{krit} und E_{rep} der beanspruchten Prüfkörper sind nicht von den Kurvenverläufen der unbeanspruchten Prüfkörper zu unterscheiden. Ebenso kann anhand der Ruhepotentiale keine Unterscheidung getroffen werden. Die Stromdichte-Potential-Kurven der mit Chlordioxid vorbelasteten Versuchsreihen zeigen ein ähnliches Bild. Sie lassen ebenfalls keine Unterscheidung der einzelnen Versuchsreihen zu.

Die zuvor getroffenen Aussagen im Hinblick auf das elektrochemische Verhalten der Werkstoffe in den untersuchten Werkstoff/ Elektrolyt-Kombinationen setzt zum einen intakte, d.h. die Topografie und Passivschicht betreffende homogene Werkstoffoberflächen voraus. Spalte, Anlauffarben und Mischinstallationen wirken sich nachteilig aus. Des Weiteren sind erhöhte Chloridkonzentrationen zwingend zu vermeiden. In der Praxis können die zuvor genannten Änderungen zu einer Verschiebung der beschriebenen Potentialbereiche führen. Eine mögliche

resultierende Überschneidung kann eine dauerhafte Aktivierung der Werkstoffoberflächen zur Folge haben.

Des Weiteren können im Hinblick auf die Applikation der vor Ort erzeugten Chlorbasierten Desinfektionsmedien innerhalb automatisierter CIP-Prozesse der Brau- und Getränkeindustrie folgende Einschätzungen gegeben werden.

Unter der Voraussetzung einer intakten Werkstoffoberfläche und von Chloridgehalten $\leq 100 \text{ mg/L}$ in den jeweiligen Anwendungslösungen ist bei der Applikation von ECA-Anolyt und Chlordioxid als Desinfektionsmedium bei $c(\text{FAC}/\text{ClO}_2) \leq 10 \text{ mg/L}$, $T \leq 20^\circ\text{C}$ und $t \leq 20$ Minuten eine Gefährdung des Edelstahls 1.4301 sowie höher legierter Werkstoffe in Form von Lochkorrosion unwahrscheinlich.

Besteht prozessbedingt an ausgewählten Anlagen bzw. Anlagenbereichen innerhalb der Produktionskette ein zunehmender Desinfektionsbedarf kann diesem kurzfristig in Form erhöhter Einsatzkonzentrationen von FAC und Chlordioxid (bis zu 30 mg/L bei $c(\text{Cl}^-) < 200 \text{ mg/L}$) in den jeweiligen Anwendungslösungen Rechnung getragen werden, ohne das Risiko der elektrochemischen Auflösung/ Schädigung der Werkstoffe 1.4301 und 1.4404 signifikant zu erhöhen.

Auch ein künstliches Ansäuern der zumeist pH-Wert-neutralen Anolyt-Anwendungslösungen zur Verbesserung der antimikrobiologischen Wirksamkeit ist unter Einhaltung der obenstehenden Einsatzspezifikationen vom Standpunkt der Werkstoffverträglichkeit eher unkritisch und ggf. denkbar.

Für die Gewährleistung der Anlagensicherheit sollten innerhalb von CIP-Prozessen Anwendungen von ECA-Anolyt und Chlordioxid in Kombination mit einem zeitlich ausreichend kalkulierten, letzten Spülschritt umgesetzt werden. Gerade in offenen Systemen wie z.B. Tanks kann bei Vorhandensein von Restvolumen der Desinfektionsmedien in Form von Aufkonzentrierung der für die Lochkorrosion relevanten Chloride sowie durch Ausbildung eines sauerstoffgesättigten Elektrolyts an der Phasengrenze gasförmig/ flüssig die Korrosionsgefährdung drastisch zunehmen.

Die innerhalb der CIP-Prozesse im Vorfeld des Desinfektionsschritts gereinigten Produktionsanlagen sowie die für die Ausmischung der Konzentrate verwendeten Prozesswässer sollten, soweit prozesstechnisch realisierbar, frei von oxidierbarer Organik/ Anorganik sein, um primär eine Zehrung der desinfizierend wirkenden Inhaltsstoffe und sekundär die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten zu unterdrücken.

Eine Applikation von ECA-Anolyt zur kombinierten sauren Reinigung und Desinfektion innerhalb automatisierter CIP-Prozesse ist nicht zielführend.

Für die praktische Anwendung in der Brau- und Getränkeindustrie bedeuten diese Ergebnisse, dass für die Vermeidung von korrosionsbedingten Ausfällen der Anlagen die folgenden Punkte zusammenfassend Beachtung finden sollten:

- 1.) Die Chloridkonzentration in den ausgemischten Desinfektionsmedien sollte so gering wie möglich gehalten werden.
- 2.) Eine Konzentration von 250 mg/L darf keinesfalls erreicht oder überschritten werden.
- 3.) Die Chloridkonzentrationen der verwendeten Medien sind nach Möglichkeit deutlich geringer zu wählen. Hierzu ist es wichtig, ECA-Anolyt-Konzentrate mit einem FAC/ Chlorid-Verhältnis von maximal 1/2 oder besser kleiner zu verwenden. Dadurch wird der durch das Konzentrat bedingte Eintrag von Chloriden in das Desinfektionsmedium minimiert.
- 4.) Die für die Konzentratausmischung zum Einsatz kommenden Prozesswässer sind auf ihren Chloridgehalt zu prüfen. Selbiger ist ggf. durch gezielte Aufbereitungsmaßnahmen der Prozesswässer anzupassen.
- 5.) Aus anlagentechnischer Sicht ist darauf zu achten, dass sich die Anlage stets in einem einwandfreien Zustand befindet. Schäden und Beeinträchtigungen an den Werkstoffoberflächen (Schweißnähte, Anlauffarben, Riefen etc.) erhöhen das Korrosionsrisiko deutlich.

Verzeichnisse

Inhalt

1. Problem- und Zielstellung	16
1.1. Wissenschaftlich-technische Problemstellung	16
1.2. Forschungsziel	18
2. Wissenschaftlich-technische Grundlagen	18
2.1. Reinigung & Desinfektion	18
2.1.1. Cleaning and Sanitation in Place (CIP/ SIP).....	20
2.1.2. Desinfektion	23
2.1.3. ECA-Anolyt	23
2.1.4. Chlordioxid	25
2.2. Korrosion.....	26
3. Material und Methoden	30
3.1. Übersicht der Analysenverfahren.....	30
3.1.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Desinfektionsmedien.....	30
3.1.2. Bildung von Desinfektionsnebenprodukten	30
3.1.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit	31
3.1.4. Auslagerungsversuche	32
3.1.5. Stromdichte-Potential-Messungen.....	33
3.2. Übersicht zu den verwendeten Chemikalien.....	37
3.2.1. Standard-Hart-Wasser.....	37
3.2.2. Weitere Chemikalien.....	37
3.3. Kennzeichnung der Werkstoff-Elektrolyt-Paarungen	38
4. Ergebnisse und Diskussion.....	40
4.1. Eingangscharakterisierung & Lagerungsstabilität	40
4.1.1. Metallische Prüfkörper **	40
4.1.2. ECA-Anolyte */**	41
4.2. Antimikrobiologische Wirksamkeit *	43
4.2.1. Charakterisierung von ECA-Anolyt	43
4.2.2. Charakterisierung von Chlordioxid.....	46
4.3. Nebenproduktbildung *	48
4.3.1. ECA-Anolyt	48
4.3.2. Chlordioxid	55
4.4. Reinigungswirkung *	61
4.5. Korrosivität**	66
4.5.1. Auslagerungsversuche	67
4.5.2. Elektrochemische Messungen.....	71
4.5.2.1. Charakterisierung der Desinfektionsmedien	73

4.5.2.1.1.	Desinfektionsmedien 3	73
4.5.2.1.2.	Desinfektionsmedien 4	78
4.5.2.1.3.	Desinfektionsmedien 1	81
4.5.2.1.4.	Desinfektionsmedien: Chlordioxid	83
4.5.2.2.	Messungen mit verringerter Chloridkonzentration	90
4.5.2.2.1.	Desinfektionsmedium 3	90
4.5.2.2.2.	Desinfektionsmedium Chlordioxid mit verringerter Chloridkonzentration.....	92
4.5.2.3.	Messungen mit stark erhöhten FAC-Konzentrationen	95
4.5.2.4.	Messungen zu möglichen Synergien von FAC und Chlorid	97
4.5.2.5.	Untersuchung der Auswirkungen verschiedener pH-Werte von ECA-Anolyt auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes 1.4301	106
4.5.2.6.	Untersuchung der Auswirkungen einer Vorbeanspruchung durch Langzeitauslagerungen auf den Werkstoff 1.4301* / **	109
4.5.2.6.1.	Vorbeanspruchung mit ECA-Anolyt	110
4.5.2.6.2.	Vorbeanspruchung mit Chlordioxid	117
5.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	122
5.1.	Umgesetzte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	122
5.2.	Geplante Transfermaßnahmen nach Beendigung des Projekts	122
6.	Literatur	123
7.	Anhang	126

Abbildungen

Abb. 1: Einflussgrößen der Korrosivität metallischer Werkstoffe	17
Abb. 2: Die Darstellung eines dem Stand der Technik entsprechenden Ablaufschemas zur automatisierten Reinigung und Desinfektion nach [Manger, H.-J., 2013].....	20
Abb. 3: Schematische Darstellung einer CIP-Station für die Stapelreinigung für zwei parallele Kreisläufe [Manger H.-J., 2006] mit: Stapelbehälter für Wasser (1), Heißlauge (2), Kaltlauge (3), Säure/ saures Reinigungsmittel (4), Desinfektionsmittel (5), Frischwasser (6); CIP-Vorlauf (7, 19); CIP-Rücklauf (8, 20); Abwasser/ Gully (9); Frisch-/ Heißwasser (10); CIP-Vorlauf-Pumpen (14, 17); Wärmeübertrager (15, 18); Dampf (16); Umgehung Stapelbehälter (21, 22)	21
Abb. 4: Schematische Darstellung einer CIP-Station für die verlorene Reinigung [Manger H.-J., 2006] mit Stapelbehälter für Wasser (1); Vorlaufbehälter (2); Vorlaufpumpe (3); Wärmeübertrager (4); Dampf (5); CIP-Vorlauf (6); CIP-Rücklauf (7); Abwasser/ Gully (8); Frischwasser (9); Heißwasser (10); Anschlüsse der jeweiligen Chemikaliendosierung (c)	22
Abb. 5: Übersicht zu Desinfektionsmedien und –verfahren in der Getränkeindustrie.....	23
Abb. 6: Verfahrensprinzip der Chlorelektrolyse mit geteilter Elektrolysezelle	24
Abb. 7: Reaktionsschema des Eisens bei Kontakt mit neutralem, sauerstoffhaltigem Elektrolyten	26
Abb. 8: Prinzipdarstellung des Korrosionsverhaltens nichtrostender Stähle	27
Abb. 9: Schema der Spaltkorrosion, Ausbildung von anodischen und kathodischen Bereichen.....	28
Abb. 10: Verdünnungsreihe zur MLK-Wert-Bestimmung	32
Abb. 11: Auslagerungsgefäß und Prüfkörper	33
Abb. 12: Aufbau und Funktionsprinzip einer Avestazelle	34
Abb. 13: Parameter für die potentiodynamischen Polarisationsversuche.....	36
Abb. 14: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Anolyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von c(FAC) und pH-Wert bei T = 15°C	43
Abb. 15: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Anolyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von c(FAC) und pH-Wert bei T = 30°C	44
Abb. 16: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit der Desinfektionsmedien 1, 3 und 4.	45
Abb. 17: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von Chlordioxid in Abhängigkeit von c(ClO ₂) und pH-Wert bei T = 15°C	46
Abb. 18: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von Chlordioxid in Abhängigkeit von c(ClO ₂) und pH-Wert bei T = 30°C	46
Abb. 19: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit der Desinfektionsmedien 1, 3, 4 und Chlordioxid.	47
Abb. 20: THM-Bildung – Vergleich der ECA-Anolyte (n = 5, Balken = Mittelwert, Whisker = Min- und Max-Werte).....	49
Abb. 21: THM-Bildung – Desinfektionsmedium 3 (n = 5, Balken = Mittelwert, Whisker = Min- und Max-Werte).....	50
Abb. 22: Modellierung der THM-Bildung von ECA-Anolyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert bei c(FAC) = 12,5 mg/L und c(TOC) = 4 mg/L	51
Abb. 23: Zehrung des FAC in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination (rot = Vollbier hell, grün = Apfelsaft, blau = Orangenlimonade)	52
Abb. 24: Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination	53
Abb. 25: Bildung von Trihalogenmethanen in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination	54
Abb. 26: Bilanzierung und Gegenüberstellung der FAC-Zehrung und der Summe gebildeter DNP als mmol (Cl) in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination	54

Abb. 27: ClO ₂ -Zehrung (links) und Bildung von Chlorat (rechts) in Chlordioxid-Anwendungslösungen in Gegenwart von Eisen(II) und Nitrit	56
Abb. 28: Bilanzierung und Gegenüberstellung der ClO ₂ -Zehrung und des gebildeten Chlorats als mmol (Cl) in Chlordioxid-Anwendungslösungen in Gegenwart von Eisen(II) und Nitrit.....	56
Abb. 29: ClO ₂ -Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination (rot = Vollbier hell, grün = Apfelsaft, blau = Orangenlimonade).....	58
Abb. 30: Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination	59
Abb. 31: Bilanzierung und Gegenüberstellung der ClO ₂ -Zehrung und der Summe gebildeter DNP als mmol (Cl) in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination	60
Abb. 32: Ergebnisse zur Untersuchung der sauren Reinigungswirkung von Peroxyessigsäure (PES) und ECA-Anolyt (Desinfektionsmedium 1) im Vergleich zu einem konfektionierten Industriereiniger auf Basis von HNO ₃ (SR B) gegenüber einer anorganischen Standardverschmutzung bei T = 15°C für 5 min (links) und 10 min (rechts) mit n = 12; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median	64
Abb. 33: Ergebnisse zur Untersuchung der sauren Reinigungswirkung von Peroxyessigsäure (PES) und ECA-Anolyt (Desinfektionsmedium 1) im Vergleich zu einem konfektionierten Industriereiniger auf Basis von HNO ₃ (SR B) gegenüber einer anorganischen Standardverschmutzung bei T = 15°C für 20 min mit n = 12; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median.....	64
Abb. 34: Darstellung der relativen, massenprozentualen Gewichtsverluste in Abhängigkeit der Zeit mit t = 5 min als 0-Wert	65
Abb. 35: Erscheinungsbild der Prüfkörper vor (links) und nach (rechts) den Auslagerungsversuchen (obere Reihe: Flüssigphase, mittlere Reihe: Phasengrenze, untere Reihe: Gasphase)	69
Abb. 36: Detailansicht der Spaltkorrosion im Bereich der Aufhängung	69
Abb. 37: Korrosion im Bereich der Dreiphasengrenze.....	70
Abb. 38: Detailansicht der Prüfkörper aus dem Gasraum.....	70
Abb. 39: Lochkorrosion durch die Auslagerungsversuche.....	71
Abb. 40: Prüfkörper mit geschliffener Oberfläche vor den elektrochemischen Messungen	72
Abb. 41: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 3 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen	74
Abb. 42: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 – Teil I	74
Abb. 43: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 – Teil II	74
Abb. 44: Darstellung der Potentialbereiche der Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 3.....	76
Abb. 45: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen	78
Abb. 46: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen (Vergrößerung der Auflösung)	79
Abb. 47: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 – Teil I	79
Abb. 48: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 – Teil I	79
Abb. 49: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 1 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen	82
Abb. 50: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 1 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen (Vergrößerung der Auflösung)	82

Abb. 51: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 1 – Teil I	83
Abb. 52: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 1 – Teil II	83
Abb. 53: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium Chlordioxid mit zwei verschiedenen Konzentrationen.....	85
Abb. 54: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid.....	85
Abb. 55: Zugabemengen an Konzentrat und Standardhartwasser für einen Liter Desinfektionsmedium	89
Abb. 56: Chloridkonzentration aus Konzentrat und StHW	89
Abb. 57: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 3 mit gleichen FAC-Konzentrationen mit Standardhartwasser und VE-Wasser.....	91
Abb. 58: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 mit gleichen FAC-Konzentrationen mit Standardhartwasser und VE-Wasser.....	91
Abb. 59: Stromdichte-Potential-Kurven der Versuchsreihen A-G-5-4-StHW, A-G-5-4-VE und A-G-5-1-StHW in Desinfektionsmedium Chlordioxid.....	94
Abb. 60: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid (rot: A-G-5-4-StHW; blau: A-G-5-1-StHW)	94
Abb. 61: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid (lila: A-G-5-4-VE)	94
Abb. 62: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit konstanter Chloridkonzentration mit und ohne FAC	96
Abb. 63: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 mit gleichen Chloridkonzentrationen mit und ohne FAC	97
Abb. 64: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit geringen Chloridkonzentrationen.....	98
Abb. 65: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit mittleren Chloridkonzentrationen.....	99
Abb. 66: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit hohen Chloridkonzentrationen.....	99
Abb. 67: Darstellung der Potentialbereiche der Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 4 mit verschiedenen FAC- und Chloridkonzentrationen.....	103
Abb. 68: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (violett: A-G-4-17-20, pink: A-G-4-30-50).....	105
Abb. 69: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (links: A-G-4-5-500, rechts: A-G-4-5-500 Detailansicht).....	105
Abb. 70: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (links: A-G-4-17-600, rechts: A-G-4-17-600 Detailansicht).....	105
Abb. 71: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit verschiedenen pH-Werten	107
Abb. 72: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses des pH-Werts (lila: pH 4; rot: pH 6,5).....	108
Abb. 73: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses des pH-Werts (blau: pH 9)	109
Abb. 74: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit unterschiedlich behandelten Oberflächen und ggf. Auslagerung	111

Abb. 75: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (rot: A-NB-4-4-StHW-Lang.ausl.-5-50; magenta: A-NB-4-4-StHW-Lang.ausl.-10-100).....	113
Abb. 76: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (blau: A-NB-4-4-StHW-unbeansprucht; grün: A-NB-4-4-StHW-andere Charge).....	113
Abb. 77: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (lila: A-G-4-4-StHW).....	113
Abb. 78: Schliffbild einer Oberfläche im Anlieferungszustand (links) sowie einer vorbeanspruchten Oberfläche (rechts).....	116
Abb. 79: Schliffbild einer geschliffenen Oberfläche.....	116
Abb. 80: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium Chlordioxid mit unterschiedlich behandelten Oberflächen und ggf. Auslagerung	118
Abb. 81: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung – Teil I	119
Abb. 82: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung – Teil II	120
Abb. 83: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil I.....	126
Abb. 84: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil II.....	126
Abb. 85: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil III.....	126
Abb. 86: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil IV	127
Abb. 87: Untersuchungen zum Zehrungsverhalten von Desinfektionsmedium 4 bei der Vorbeanspruchung der Prüfkörper des Werkstoffes 1.4301 mit den Konzentrationen 5 und 10 mg FAC/ L (n = 15; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median).....	127
Abb. 88: Schematische Darstellung des Laborteststands für die Methodenentwicklung zur Herstellung einer reproduzierbaren, anorganischen Standardverschmutzung (links); Prüfkörper mit Schablone (Mitte); Prüfkörper mit Standardverschmutzung (rechts)	127
Abb. 89: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung (links) sowie zu deren Persistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm (rechts) bei ausgewählten CaSO ₄ / CaCO ₃ / CaC ₂ O ₄ -Mischungsverhältnissen (n = 13; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median).....	128
Abb. 90: Darstellung der Prüfkörper mit Schablone (links) und Standardverschmutzung (rechts) mit der Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm	128
Abb. 91: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung bei Scale up des Prüfkörpers auf die Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm (links) sowie Modellierung der Reinigungswirkung eines sauren Industriereinigers auf der Basis von H ₃ PO ₄ / HNO ₃ in Abhängigkeit der variablen Faktoren Zeit und Konzentration (in % (v/v)) bei T = 15°C (rechts).....	129
Abb. 92: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung bei Scale up des Prüfkörpers auf die Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm (links) sowie Modellierung der Reinigungswirkung eines sauren Industriereinigers auf der Basis von HNO ₃ in Abhängigkeit der variablen Faktoren Zeit und Konzentration (in % (v/v)) bei T = 15°C (rechts)	129

Tabellen

Tab. 1: physikalisch-chemische Charakterisierung verschiedener ECA-Analytkonzentrate am Beispiel von VLB-Untersuchungen	17
Tab. 2: Reinigungs- und Desinfektionsmedien für CIP-Prozesse nach [Manger H.-J., 2013]	22
Tab. 3: Bestandteile des Standardhartwassers.....	37
Tab. 4: Herleitung des ersten Kennzeichnungssystems	38
Tab. 5: Beispiel für das erste Kennzeichnungssystem	38
Tab. 6: Herleitung des zweiten Kennzeichnungssystems	39
Tab. 7: Beispiel für das zweite Kennzeichnungssystem	39
Tab. 8: Ergebnisse der FES-Werkstoffanalyse am vorliegenden Werkstoff 1.4301	40
Tab. 9: Ergebnisse der FES-Werkstoffanalyse am vorliegenden Werkstoff 1.4404	40
Tab. 10: Eingangskarakterisierung der ECA-Anolyt-Konzentrate	41
Tab. 11: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil I	42
Tab. 12: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil II	42
Tab. 13: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil III	42
Tab. 14: Eingangskarakteristik Desinfektionsmedium ClO-2	58
Tab. 15: Bilanzierung des Chlors in 1 L Chlordioxid-Anwendungslösung nach Zehrung durch variierende Produktkontaminationen	60
Tab. 16: Massen und korrespondierender Masseverlust der in Desinfektionsmedium 3 ausgelagerten Prüfkörper vor und nach der Auslagerung	68
Tab. 17: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 3	73
Tab. 18: Gemittelte Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 3	75
Tab. 19: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 4	78
Tab. 20 Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 4	80
Tab. 21: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 1	81
Tab. 22: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 1	83
Tab. 23: Konzentration von Chlordioxyd und Chlorid mit Desinfektionsmedium Chlordioxid	84
Tab. 24: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Chlordioxid.....	85
Tab. 25: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit einer FAC-Konzentration von 5 mg/L in Desinfektionsmedium 3 mit Standardhartwasser und VE-Wasser.....	92
Tab. 26: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen A-G-5-4-StHW, A-G-5-4-VE und A-G-5-1-StHW	95
Tab. 27: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit konstanter Chloridkonzentration in Desinfektionsmedium 4 mit und ohne FAC	97
Tab. 28: Bezeichnung der Versuchsreihen mit variierenden FAC- und Chloridkonzentration.....	98
Tab. 29: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der verschiedenen Versuchsreihen.....	103
Tab. 30: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit verschiedenen pH-Werten	108

Tab. 31: Reinigungsregime für die vorbeanspruchten Prüfkörper	109
Tab. 32: Kennzeichnungszusatz und Konzentrationen der relevanten chemischen Parameter der verwendeten Desinfektionsmedien	110
Tab. 33: Beschreibung der Versuchsreihen mit Desinfektionsmedium 4	111
Tab. 34: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit unterschiedlich behandelten Oberflächen in ECA-Anolyt.....	112
Tab. 35: Beschreibung der Versuchsreihen mit Chlordioxid.....	118
Tab. 36: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit unterschiedlich behandelten Oberflächen in Chlordioxid	120
Tab. 37: Statistische Auswertung der Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung (links) sowie zu deren Persistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm (rechts) bei ausgewählten CaSO_4 / CaCO_3 / CaC_2O_4 -Mischungsverhältnissen	128
Tab. 38: Matrix der zentral zusammengesetzten Versuchspläne	130
Tab. 39: Übersicht zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: Reiniger A; rechts: Reiniger B).....	130
Tab. 40: Übersicht zum Stichprobenumfang und statistische Auswertung auf Normalverteilung und Ausreißer der einzelnen Messreihen innerhalb des Hauptversuchs.....	130
Tab. 41: Modellierung Wirksamkeit - Matrix der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: ECA-Anolyt, rechts: Chlordioxid).....	131
Tab. 42: Modellierung Wirksamkeit - Übersicht zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: ECA-Anolyt, rechts: Chlordioxid).....	131
Tab. 43: Prozentanteil undissoziierter hypochloriger Säure in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur [White C., 1999]	131
Tab. 44: Modellierung THM-Bildung – Matrix des zentral zusammengesetzten Versuchsplans.....	132
Tab. 45: Modellierung THM-Bildung – Übersicht zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb des zentral zusammengesetzten Versuchsplans	132
Tab. 46: Bilanzierung des Chlors in 1 L Anolyt-Anwendungslösung nach Zehrung durch variierende Produktkontaminationen.....	132
Tab. 47: Bilanzierung des Chlors in 1 L Chlordioxid-Anwendungslösung nach Zehrung durch Eisen (II) und Nitrit	132

1. Problem- und Zielstellung

1.1. Wissenschaftlich-technische 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 mikrobiologisch stabil sein. Somit ist ein guter Hygienestatus im Hinblick auf Produktionsanlagen und Anlagenteile mit direktem Kontakt zu den Komponenten der an Handel und Kunden abgegebenen Fertigverpackung (Getränk, Flasche, Verschluss) eine dringend erforderliche Prämisse.

In diesem Zusammenhang sind alkalische und/ oder saure Reinigungsmaßnahmen Stand der Technik, um vorwiegend optisch sichtbare Verunreinigungen auf Basis von Produktresten bzw. anorganischen Ablagerungen zu beseitigen.

Für Produktionsbereiche und Anlagenteile 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 oxidativ wirkende Produkte auf der Basis von Aktivchlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid oder Peroxyessigsäure.

Die Korrosionsbeständigkeit metallener Werkstoffe ist keine feststehende Materialeigenschaft, sondern ein an der Kontaktfläche des Systems Werkstoff/ Elektrolyt initiiertes Vorgang der entscheidend durch die Elektrolyteigenschaften und die Topografie sowie chemische Zusammensetzung der Werkstoffoberfläche geprägt wird (s. Abb. 1).



Abb. 1: Einflussgrößen der Korrosivität metallischer Werkstoffe

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, die bis jetzt im Anwendungsfeld der automatisierten Reinigung und Desinfektion noch nicht systematisch untersucht wurde.

Erschwerend wirkt in diesem Zusammenhang, dass vor allem ECA-Anolyte 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 (s. Tab. 1).

Tab. 1: physikalisch-chemische Charakterisierung verschiedener ECA-Anolytkonzentrate am Beispiel von VLB-Untersuchungen

Parameter	Einheit	Messwertebereich
pH-Wert	[-]	2,1 - 6,9
FAC	[ppm]	61 – 1030
Chlorid	[ppm]	159 – 5085
Chlorit	[ppm]	-
Chlorat	[ppm]	1,6 – 62
Bromat	[ppb]	0 – 550
Chlorid/ FAC	[ppm/ppm]	0,9 - 29,5
Chlorat/ FAC	[ppm/ ppm]	0,008 - 0,77
Bromat/ FAC	[ppb/ppm]	0 - 8,1

1.2. Forschungsziel

Übergeordnetes Ziel des Forschungsprojektes AiF IGF 487 ist es, vor-Ort erzeugte, chlorbasierte Desinfektionsmedien in CIP/ SIP-Prozessen vor dem Hintergrund der Vermeidung von Korrosion an, in Produktionsanlagen der Getränkeindustrie vorhandenen, Werkstoffen langfristig, sicher und in ihrer bakteri-, fungi- und ggf. sporiziden Wirksamkeit effizient einsetzen zu können. Das Forschungsziel soll mit folgenden Meilensteinen erreicht werden:

- Aufstellung einer Dosis-Wirkungsmatrix zur Charakterisierung vor-Ort erzeugter Desinfektionsmedien im Hinblick auf Reinigungsleistung, bakterizide/ fungizide Wirksamkeit, Zehrungsverhalten und Nebenproduktbildung
- Aufstellung einer Dosis-Wirkungsmatrix zur Charakterisierung der Korrosionsneigung legierter Stähle in Gegenwart vor-Ort erzeugter Desinfektionsmedien
- Wichtung der Einflussfaktoren und Ableitung von Grenzwerten und Randbedingungen für den Einsatz derartige Desinfektionsmedien

2. Wissenschaftlich-technische Grundlagen

2.1. Reinigung & Desinfektion

Aufgrund der ständig steigenden Verbrauchererwartungen im Hinblick auf die Qualität eines Lebensmittels sehen sich Unternehmen der Getränkeindustrie heutzutage mit der Problemstellung konfrontiert eine gleich bleibende Qualität ihrer Produkte über einen möglichst langen Zeitraum sicherzustellen.

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.

Im Bereich der Abfüllung verursachte Infektionen kommen unwiderruflich beim Kunden zum Tragen und haben meist in Form eines nicht wieder gutzumachenden Imageverlustes äußerst negative Auswirkungen auf das jeweilige Unternehmen. Zum Beispiel zeigen jährliche Bestandsaufnahmen in Brauereien, dass ca. 50% der eingehenden produktbezogenen Reklamationen auf Sekundärkontaminationen zurückgeführt werden können [Back W., 2003]. Somit ist ein guter mikrobiologischer Hygienestatus in der Abfüllung und allgemein im Hinblick auf Produktionsanlagen und Anlagenteile 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 Produktionsbereiche und Anlagenteile mit direktem Kontakt zum Getränk und zu dessen unmittelbaren Vorstufen sind diese Reinigungsprozesse um einen desinfizierend wirkenden Arbeitsschritt erweitert.

Der alkalische Teilschritt der Reinigung basiert auf der Anwendung von Natronlauge (NaOH). Diese wird entweder als flüssiges Konzentrat ($\geq 50\%$ (m/m)) oder in Form eines mit Additiven wie Tensiden, Entschäumern, Komplexbildnern usw. vorkonfektionierten Reinigers auf Anwendungskonzentrationen von 0,5 – 2,0 % (m/m) verdünnt und zumeist heiß ($T = 75 - 85^\circ\text{C}$) durch die Produktionsanlagen gefahren, um organische Ablagerungen auf der Basis von Kohlenhydraten, Proteinen, Hopfenharzen und -ölen zu entfernen.

Beim sauren Teilschritt der Reinigung bilden überwiegend Mineralsäuren (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4) die Grundlage der am Markt verfügbaren Reinigungsprodukte, deren Einsatz auf die Entfernung Wasserhärte-bedingter Ablagerungen (CaCO_3 / MgCO_3) sowie von Calciumoxalat (CaC_2O_4), dem sogenannten Bierstein, abzielt.

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 [Bessemers E., 2003; Briggs D.E., 2004].

2.1.1. *Cleaning and Sanitation in Place (CIP/ SIP)*

Den Angaben der Literatur [Manger H.-J., 2013] entsprechend lassen sich moderne Produktionsanlagen der Brauindustrie wie z.B. Gär- und Lagertanks, die Einzelaggregate zur Würzebereitung, Wärmeübertrager, Füllmaschinen und Rohrleitungsnetze prinzipiell nur noch mechanisiert oder automatisch reinigen und desinfizieren. Vereinfacht dargestellt, werden die zum Einsatz kommenden Reinigungs- und Desinfektionsmedien nacheinander im Kreislauf durch die jeweiligen Produktionsanlagen bzw. deren Baugruppen gefördert.

Die Trennung zwischen alkalischen und sauren 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 (s. Abb. 2).

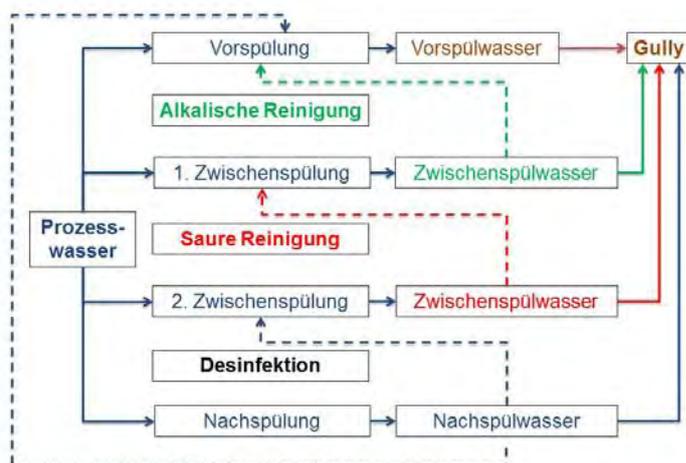


Abb. 2: Die Darstellung eines dem Stand der Technik entsprechenden Ablaufschemas zur automatisierten Reinigung und Desinfektion nach [Manger, H.-J., 2013]

Prinzipiell werden CIP-Stationen in den folgenden Varianten betrieben:

- Stapelreinigung & -desinfektion, wobei die beteiligten Medien in sogenannten Stapelbehältern angesetzt, bei Bedarf den zu reinigenden Anlagen zugeführt

und die Rückläufe möglichst quantitativ in die Stapelbehälter zurückgeführt und nach Bedarf vor dem erneuten Ansatz mit Konzentrat aufgeschärft werden [Manger H.-J., 2006]

- „verlorene“ Reinigung & Desinfektion, wobei die beteiligten Reinigungschemikalien direkt in den Wasser-Kreislauf bis zur gewünschten Konzentration dosiert und nach der Reinigung verworfen werden [Manger H.-J., 2006].
- Kombination aus Stapelreinigung und „verlorener“ Desinfektion

Eine vereinfachte Übersicht der damit assoziierten baulichen Umsetzungen von CIP-Stationen liefern Abb. 3 und Abb. 4.

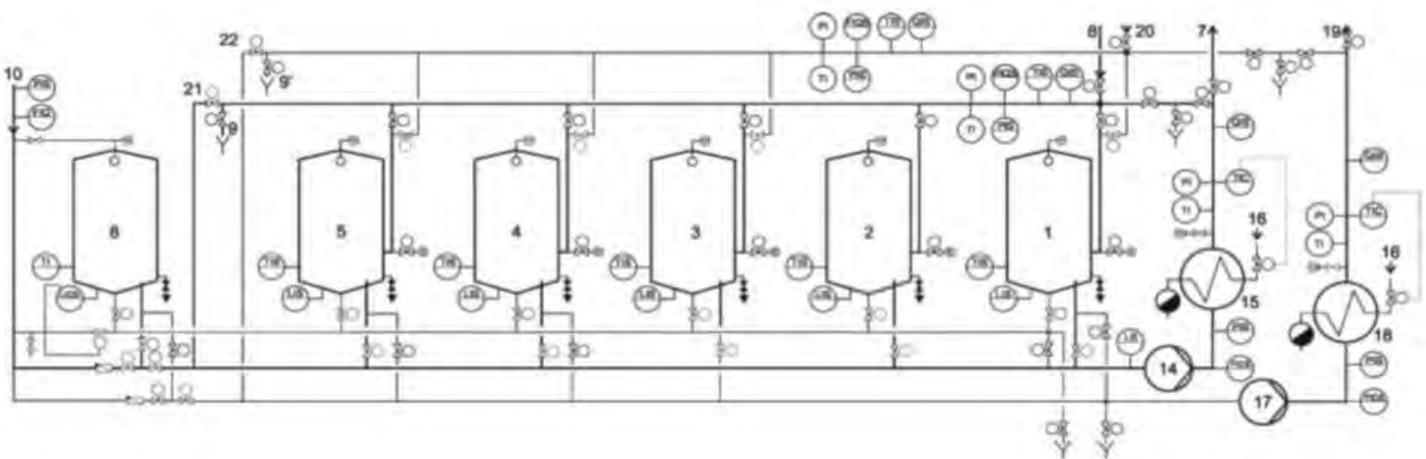


Abb. 3: Schematische Darstellung einer CIP-Station für die Stapelreinigung für zwei parallele Kreisläufe [Manger H.-J., 2006] mit: Stapelbehälter für Wasser (1), Heißlauge (2), Kaltlauge (3), Säure/ saures Reinigungsmittel (4), Desinfektionsmittel (5), Frischwasser (6); CIP-Vorlauf (7, 19); CIP-Rücklauf (8, 20); Abwasser/ Gully (9); Frisch-/ Heißwasser (10); CIP-Vorlauf-Pumpen (14, 17); Wärmeübertrager (15, 18); Dampf (16); Umgehung Stapelbehälter (21, 22)

Abb. 3 zeigt schematisch eine CIP-Anlage für die Stapelreinigung, wobei in der Praxis die Anzahl der Stapeltanks in Abhängigkeit des Reinigungsumfangs standortspezifisch variieren kann.

Im Allgemeinen werden Stapelbehälter für die Medien Kaltwasser, Heiß- und Kaltlauge, Säure, Desinfektionsmittel und Retour-/Stapelwasser installiert. Zusätzlich für Transport, Temperierung und Gewährleistung der Anwendungskonzentration der Reinigungs- und Desinfektionsmittel sind Vorlauf- und Dosierpumpen sowie Wärmeübertrager verbaut. Zur Erhöhung der Anlagenflexibilität kann die CIP-Anlage weitere Vor- und Rückläufe enthalten, um verschiedene Reinigungskreisläufe parallel zu fahren.

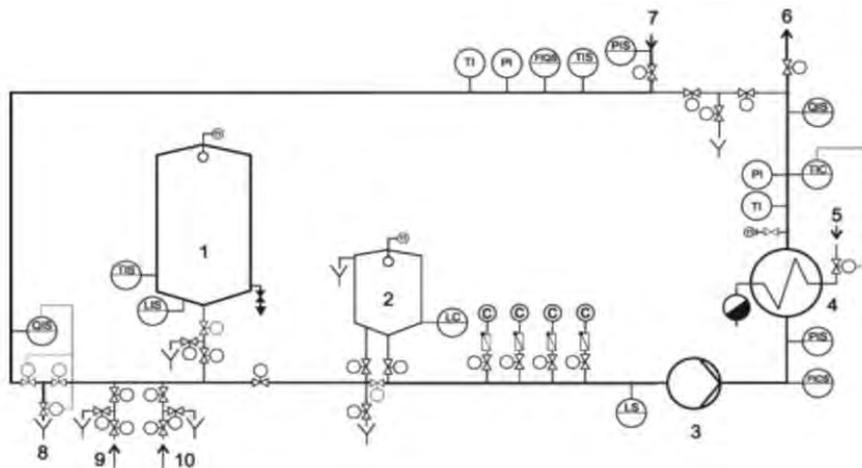


Abb. 4: Schematische Darstellung einer CIP-Station für die verlorene Reinigung [Manger H.-J., 2006] mit Stapelbehälter für Wasser (1); Vorlaufbehälter (2); Vorlaufpumpe (3); Wärmeübertrager (4); Dampf (5); CIP-Vorlauf (6); CIP-Rücklauf (7); Abwasser/ Gully (8); Frischwasser (9); Heißwasser (10); Anschlüsse der jeweiligen Chemikaliendosierung (c)

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. 2 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 2: Reinigungs- und Desinfektionsmedien für CIP-Prozesse nach [Manger H.-J., 2013]

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

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

2 Für die Intensivreinigung werden O₂-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 Edelstählen mit Korrosion gerechnet werden.

4 Konzentrationsangabe in [mg/L]

2.1.2. Desinfektion

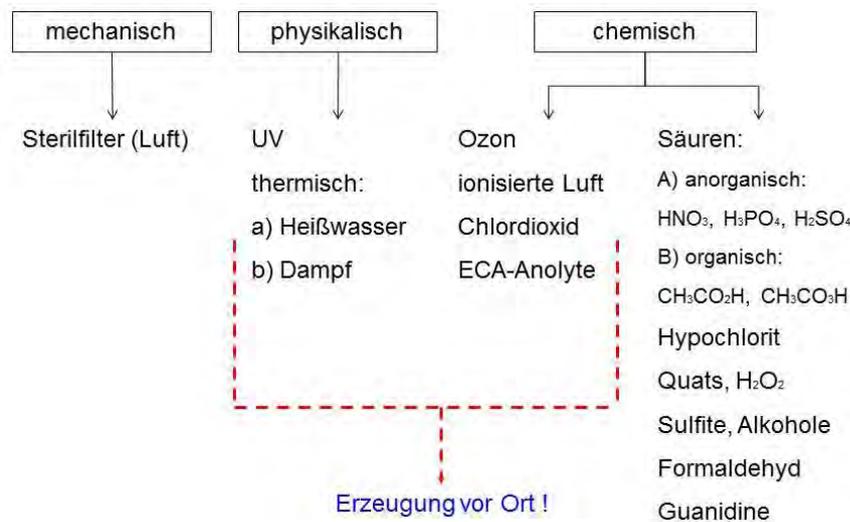


Abb. 5: Übersicht zu Desinfektionsmedien und –verfahren in der Getränkeindustrie

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.

2.1.3. 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 frei werdenden Elektronen werden im wassergespeisten Kathodenraum an der assoziierten Elektrode unter Bildung von Hydroxid-Ionen verbraucht (s. Abb. 6).

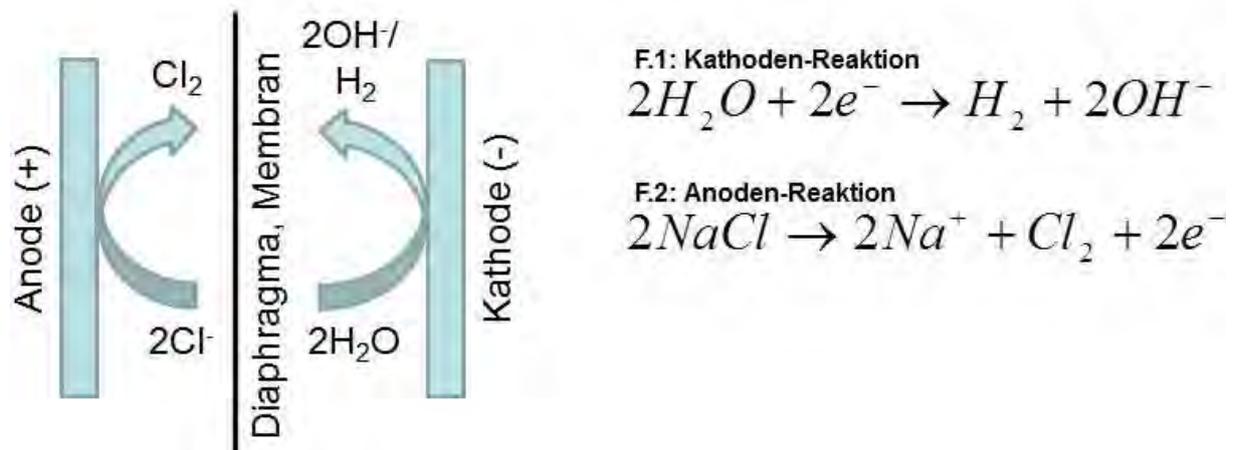


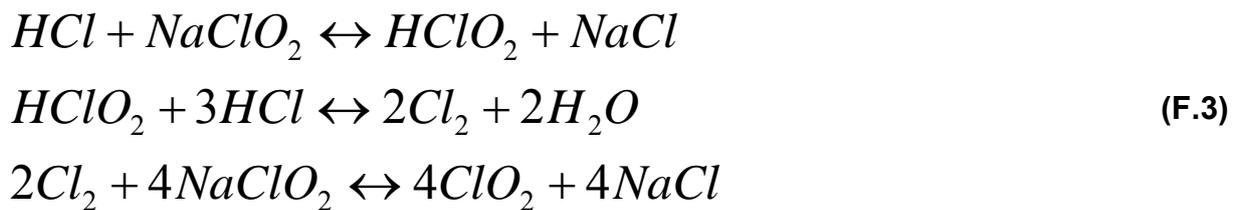
Abb. 6: Verfahrensprinzip der Chlorelektrolyse mit geteilter Elektrolysezelle

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 (s. Tab. 1). Für den Einsatz innerhalb von Reinigungs- und Desinfektionsprozessen werden die Anolytkonzentrate ggf. im pH-Wert neutralisiert und mit dem standortspezifischen Prozesswasser des Anwenderbetriebes auf Konzentrationen von 0,5 bis 10 mg FAC/ L verdünnt.

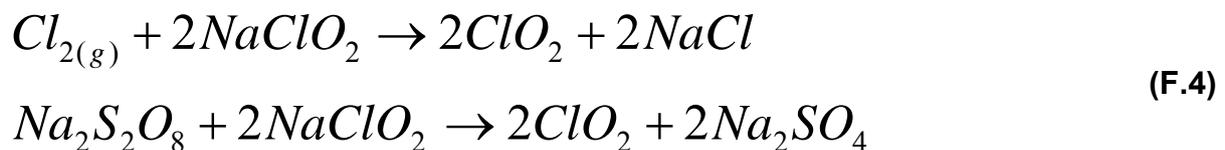
Ein genereller Nachteil Chlor-basierter Desinfektionsmedien und so auch von ECA-Anolyten ist die Abnahme der antimikrobiologischen Wirksamkeit definierter Volumenäquivalente über die Zeit auf Grund von Zehrungsverlusten des Chlors [Al-Haq M. et al, 2005; Hricova D. et al, 2008]. Diese können im Wesentlichen 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 [Kunigk L. et al, 2008; Nowell L. H., 1992].

2.1.4. 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 (HClO_2) entsteht, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Chlordioxid disproportioniert. Ein möglicher Reaktionsverlauf wird in F.3 wiedergegeben.



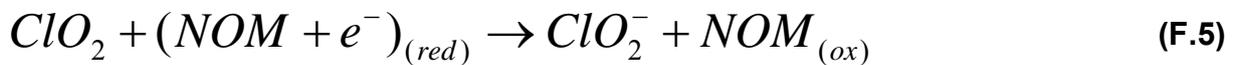
Bei den Peroxodisulfat/Chlor-Chlorit-Verfahren erfolgt in wässrig formulierter Lösung die Oxidation des verfügbaren Chlorits zu Chlordioxid (F.4)[Masschelein W.J., 1979].



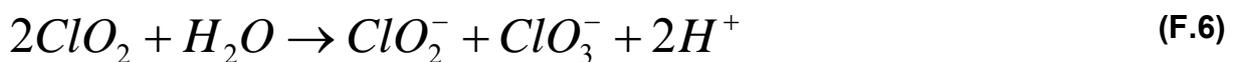
Weitere Unterschiede zeigen sich vor allem in der Reaktionskinetik und der Stabilität der resultierenden Chlordioxidlösungen. Während beim Salzsäure-Chlorit-Verfahren die Ausmischung der Reaktanten zu einer sofortigen Chlordioxidbildung führt, benötigt das Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahren bis zur Einstellung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

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist Chlordioxid ein äußerst selektives Oxidationsmittel, das nicht chlorierend wirkt [Kunzmann Ch., 2007; Tan H. et al, 2011]. 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; Glas K. et al, 2007]



2.2. 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.

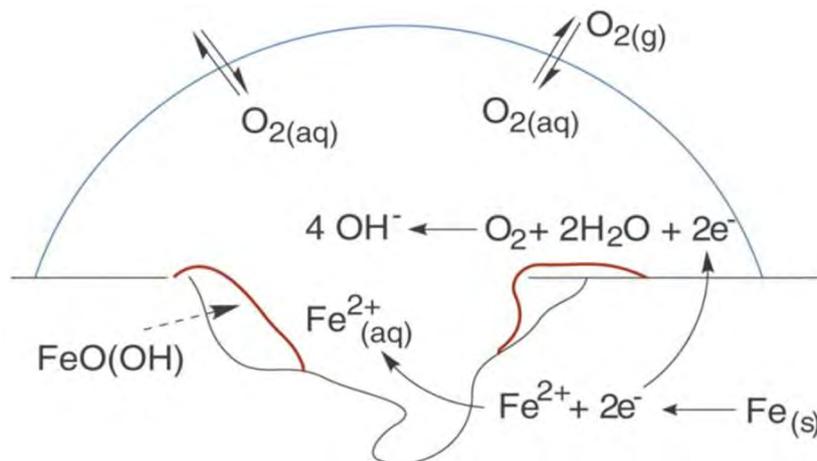
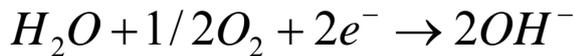


Abb. 7: Reaktionsschema des Eisens bei Kontakt mit neutralem, sauerstoffhaltigem Elektrolyten

Abb. 7 veranschaulicht in diesem Zusammenhang die anodischen und kathodischen Teilreaktionen, bei denen durch elektrolytische Metallauflösung Eisen(II)-Ionen (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, das 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 [Bode U., 2006; Moayed M.H., 2005; Reichau U., 1992; Vollmer T., 1995]. Dennoch steigt ab einem bestimmten Potential ($E_{\text{krit.}}$) die Stromdichte stark an und man beobachtet im Resultat Korrosion.

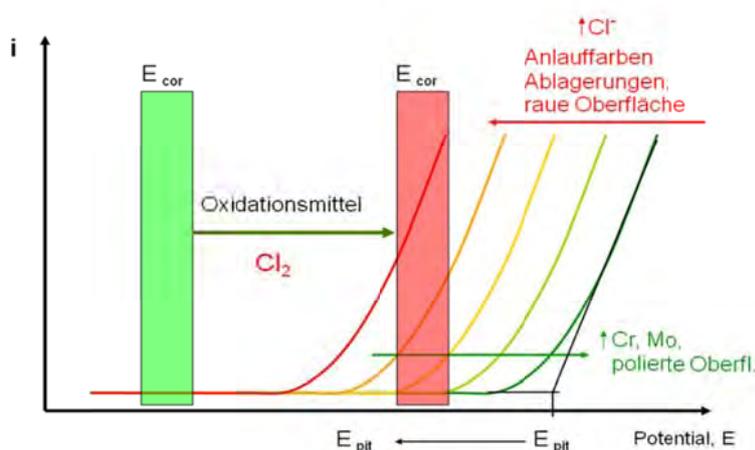


Abb. 8: Prinzipdarstellung des Korrosionsverhaltens nichtrostender Stähle

Entsprechend Abb. 8 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; Laycock N.J., 1997; Moayed M.H., 2005; Reichau U., 1992; Yang Q., 2000]. Die Potentialdifferenz zwischen kritischem Korrosionspotential und freiem Korrosionspotential (Ruhepotential = OCP) bestimmt die spezifische Beständigkeit des Werkstoffes in einem Medium.

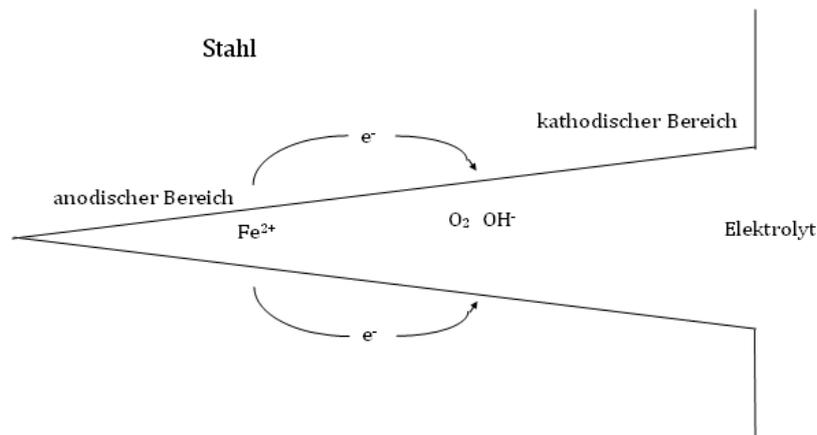


Abb. 9: Schema der Spaltkorrosion, Ausbildung von anodischen und kathodischen Bereichen

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 Hauptelektrolyt 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 dem Spaltelektrolyt und dem frei fließenden Hauptelektrolyt

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 Legierungsbestandteilen 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.

3. Material und Methoden

3.1. Übersicht der Analysenverfahren

3.1.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Desinfektionsmedien

Für die Charakterisierung der Desinfektionsmedien, werden die vorliegenden Konzentrate auf ihre Zusammensetzung hin überprüft.

Hierbei gilt den Parametern freies Chlor (FAC = **F**ree **A**vailable **C**hlorine), Chlorid, Chlorit, Chlorat, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential besondere Aufmerksamkeit, da auf der Grundlage dieser Daten Mischungsverhältnisse beziehungsweise Verdünnungsfaktoren bestimmt und die Zugabemengen von Konzentrat, Ausmischwasser und Natriumchlorid errechnet werden, die zur Herstellung der Anwendungslösungen mit den geforderten Parametern (Konzentrationen) führen.

Freies Chlor (FAC)/ Chlordioxid	DPD-Methode, photometrisch
Chlorid/ Chlorit/ Chlorat	EN ISO 10304 – 1 - D19 (Ionenchromatografie)
pH-Wert/ Leitfähigkeit	DIN 38 404 – C5/ EN 27 888
Redoxpotential	Multimeter **/ DIN 38 404 – C4 *

3.1.2. Bildung von Desinfektionsnebenprodukten

Wie bereits in den Absätzen 2.1.3. und 2.1.4 beschrieben, ist ein genereller Nachteil bei der Applikation von Chlor-basierten Desinfektionsmedien ggf. die Bildung von Nebenprodukten.

Bei den auf Aktivchlor basierenden ECA-Anolyten hat das Vorhandensein organischer Rückstände 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 (an)organischer, oxidierbare Rückstände bzw. Inhaltsstoffe des Ausmischwassers eine zehrende, Nebenprodukt-bildende Wirkung.

Im Hinblick auf die Nebenproduktbildung stehen innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens leicht flüchtige, halogenierte Kohlenwasserstoffe (Trihalogenmethane = THM) sowie Chlorit und Chlorat im Fokus der Untersuchungen.

Chlorid/ Chlorit/ Chlorat	EN ISO 10304 – 1 - D19 (Ionenchromatografie)
Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe	DIN EN ISO 10301
Trihalogenmethane	DIN 38407-30

3.1.3. Antimikrobiologische Wirksamkeit

Die Bestimmung der antimikrobiologischen Wirksamkeit erfolgt in Form der Durchführung so genannter Log-Stufen-Reduktionstests. Die Basis dieser Tests bilden Verdünnungsreihen aus definierten Mikroorganismensuspensionen. Für das vorliegende Forschungsvorhaben wurden Sporen des Testkeims *bacillus subtilis* eingesetzt.

Zu Beginn wird 1 mL der Sporensuspension (Fa. Merck) in 100 mL der jeweils auf ihre Desinfektionswirkung hin zu überprüfende ECA-Anolyt- bzw. Chlordioxid-Anwendungslösung überführt. Die Einwirkzeit der Desinfektionsmedien beträgt 5 Minuten. Zur anschließenden Inaktivierung verbliebener Chlor- bzw. Chlordioxidrestgehalte wird 1 mL des Sporen-Desinfektionsmedium-Gemisches in 10 mL 0,5%ige Natriumthiosulfat-Lösung überführt. Danach erfolgen weitere 1/10-Verdünnungsschritte auf Basis von Standard-Hartwasser.

Parallel zu der zuvor genannten Verdünnungsreihe erfolgt eine Kontrollmessung. Dabei wird 1 mL der Ausgangssporensuspension in 100 mL Standard-Hartwasser anstelle der Desinfektionsanwendungslösung überführt. Die weiteren Verfahrensschritte (Inaktivierung, Verdünnungsstufen) verlaufen äquivalent.

Im Anschluss daran werden jeweils 10 mL der einzelnen Verdünnungsstufen der Wirksamkeitsmessreihe und der Kontrollmessung membranfiltriert und auf OFS-Agar (Fa. Merck) aufgetragen und für 48 Stunden bei 26 °C inkubiert. Final erfolgen die Entnahme der Agarplatten und die Auszählung entsprechend vorhandener KBEs (s. Abb. 10).

Auf Basis der Summe der KBE wird unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnungsstufen aus der Kontrollmessung die Ausgangs- und aus der Wirksamkeitsmessreihe die Endsporenbelastung berechnet. Nach F. 8:

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

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

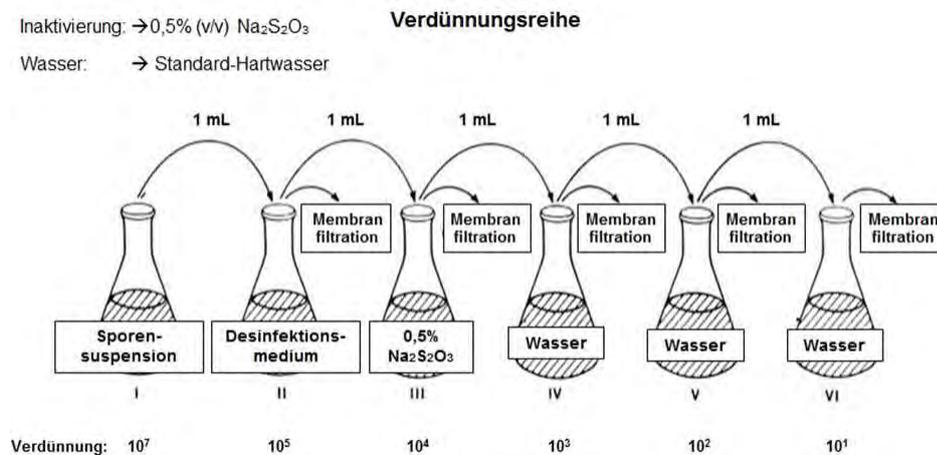


Abb. 10: Verdünnungsreihe zur MLK-Wert-Bestimmung

3.1.4. Auslagerungsversuche

Die Auslagerungsversuche finden in 3 Liter Glasgefäßen bei Raumtemperatur statt. Die Auslagerungszeit beträgt 3 Monate. Das Medium wird während der Auslagerung nicht gerührt oder durchströmt. Die Prüfkörper, sowie die Desinfektionsmedien werden Wöchentlich überprüft. Hierbei werden die Prüfkörper visuell begutachtet und die Desinfektionsmedien im Hinblick auf ihre FAC-Konzentration untersucht und wenn erforderlich ausgetauscht.

Um für alle Prüfkörper die gleichen Ausgangsbedingungen sicherzustellen, werden diese zu Beginn mit Schleifleinen einer 120ger Körnung im Trockenschliffverfahren angeschliffen. Durch das Anschleifen erhalten alle Prüfkörper einheitliche Oberflächen. Eventuelle Einflüsse der Oberflächenbeschaffenheit, bedingt durch Verunreinigungen, Beschädigungen oder Ähnliches, können damit ausgeschlossen werden. Nach dem Schleifen erfolgt ein Reinigen und Entfetten der Prüfkörper mittels Aceton und Ethanol.

Die Bewertung und Auswertung der Ergebnisse der Auslagerungsversuche erfolgt über die ermittelten Masseverluste der Prüfkörper und durch eine visuelle Beurteilung. Daher werden die Prüfkörper sowohl vor als auch nach der Auslagerung gewogen.

Für jedes Desinfektionsmedium wird ein separates Auslagerungsgefäß verwendet. Die vier Auslagerungsgefäße werden mit je einem Liter fertig ausgemischtem Desinfektionsmedium befüllt und mit je neun Prüfkörpern bestückt. Die Prüfkörper sind so anzuordnen, dass sie drei verschiedene Zonen abdecken: Je drei Prüfkörper tauchen komplett in das Desinfektionsmedium ein, drei weitere befinden sich in der

Zwischenphase und sind bis zur Hälfte in das Medium eingetaucht, die restlichen drei Prüfkörper haben keinen direkten Kontakt mit dem Medium und befinden sich komplett im Gasraum.

Durch diese Versuchsanordnung ist es möglich, eine unvollständige Befüllung der Anlage zu simulieren und die Korrosionsneigungen der Werkstoffe in den verschiedenen Zonen zu beschreiben. Diese Anordnung ist deshalb wichtig, weil das Korrosionsverhalten der Systeme in den verschiedenen Zonen ungleich ist. Die komplett eingetauchten Prüfkörper geben Aufschluss darüber, wie sich der Werkstoff im Desinfektionsmedium verhält. Bei den halb eingetauchten Prüfkörpern erhöht sich das Korrosionsrisiko im Bereich der Phasengrenze. Hier sind gleichzeitig Prüfkörper, Desinfektionsmedium (Elektrolytlösung) und Sauerstoff vorhanden, wodurch der Elektrolyt immer mit ausreichend Sauerstoff gesättigt ist um das Metall zu korrodieren. Im Gasraum kann es durch Kondensations- und Verdampfungsprozesse örtlich zu einer Aufkonzentration von korrosionsfördernden Substanzen kommen, was sich ebenfalls auf das Korrosionsverhalten auswirkt.

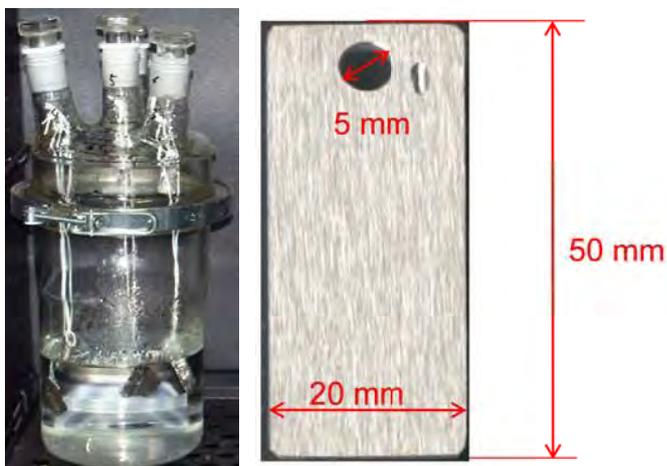


Abb. 11: Auslagerungsgefäß und Prüfkörper

3.1.5. Stromdichte-Potential-Messungen

Die Messungen werden in einer Messzelle (Avestazelle) nach CEN/TC 164 [DIN EN 16056] durchgeführt.

Es handelt sich um eine klassische elektrochemische Drei-Elektroden-Anordnung. Die Besonderheit liegt hier in der Montage der Arbeitselektrode. Da nicht rostende Stähle unter bestimmten Bedingungen zu Spaltkorrosion neigen und dies die Bestimmung der kritischen Lochkorrosionspotentiale und Repassivierungspotentiale

verhindern würde, ist der Aufbau mit einem gespülten Spalt versehen worden. Auf diese Weise kann die Spaltkorrosion sicher verhindert werden.

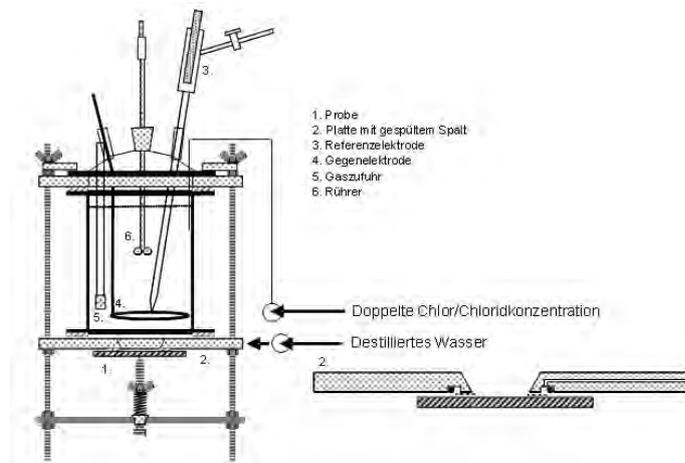


Abb. 12: Aufbau und Funktionsprinzip einer Avestazelle

Die Messungen werden in Anlehnung an [DIN EN 16056] durchgeführt. Dabei wird ein Prüfkörper aus dem zu untersuchenden Werkstoff sorgfältig vorbereitet und mit einem Ring aus Filterpapier von unten gegen die Grundplatte der Zelle gedrückt. Der Spalt zwischen Prüfkörper und Grundplatte wird mittels einer peristaltischen Pumpe permanent mit VE-Wasser gespült, um eine Korrosion im Spalt zu verhindern. Da der Elektrolyt in der Messzelle durch dieses Verfahren im Laufe der Zeit eine Verdünnung erfahren würde, wird gleichzeitig ein doppelt konzentrierter Elektrolyt in der gleichen Menge über einen zweiten Zulauf zugeführt. Gegebenenfalls muss ein Teil des Elektrolyten in der Messzelle während der Messung abgenommen werden, um ein Überlaufen der Zelle zu vermeiden. Um stets die Homogenität des Elektrolyten zu gewährleisten, werden die Medien in der Messzelle während der gesamten Messung gerührt. Die Messungen finden bei Raumtemperatur statt.

Als Arbeitselektroden werden die vorbereiteten Prüfkörper eingesetzt. Die allgemeinen Vorgaben zur Ausführung solcher elektrochemischen Messungen finden sich auch in [DIN EN ISO 17475].

An den Prüfkörpern werden potentiodynamische Versuche zur Ermittlung der kritischen Lochkorrosionspotentiale (E_{krit}) sowie der Repassivierungspotentiale (E_{rep}) durchgeführt. 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, also wieder passiv zu wirken.

Weiterhin wird das Freie Korrosionspotential (Ruhepotential, OCP) bestimmt. Das Ruhepotential stellt sich, je nach Werkstoff-Medien-Paarung, nach einer gewissen Zeit, unter außenstromlosen Bedingungen, ein.

Die Beständigkeit eines Werkstoffes gegen Lochkorrosion kann anhand dieser Kennwerte eingeschätzt und ein Ranking zwischen unterschiedlichen Werkstoff-Medien-Paarungen vorgenommen werden. Die Beständigkeit gegen Lochkorrosion 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 das Korrosionsbestreben 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 beste Korrosionsbeständigkeit wird jedoch erzielt, wenn ein System erst gar nicht die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ überschreitet.

Die Messungen werden mit der klassischen Dreielektrodenanordnung durchgeführt, bei der neben der Arbeitselektrode (Prüfkörper) als Gegenelektrode ein Platinnetz und als Bezugslektrode eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode verwendet wird. Das Potential der Bezugslektrode beträgt $+199 \text{ mV}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die verwendete Ag/AgCl-Elektrode.

Die jeweils untersuchte Prüfkörperoberfläche (Arbeitselektrode) beträgt $6,15 \text{ cm}^2$. Die OCP Messung wird vor der potentiodynamischen Polarisation durchgeführt und dauert je nach Desinfektionsmedium 4 bis 10 Stunden. Ausgehend von einem Potential von 100 mV unterhalb des Freien Korrosionspotentials wird mit einer Potential-Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV/s}$ 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 wird beendet, sobald die Stromdichte $0,1 \text{ mA/cm}^2$ erreicht oder wenn das Potential um 1000 mV , ausgehend vom OCP, angestiegen ist (s. Abb. 13).

Anschließend wird mit der gleichen Geschwindigkeit in kathodische Richtung zurück polarisiert. Aus den Stromdichte-Potential-Kurven wird das kritische Lochkorrosionspotential E_{krit} an der Stelle abgelesen, an der die Stromdichte, bei der Polarisation in anodische Richtung, einen kritischen Wert von $10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ (die Grenzstromdichte) dauerhaft überschreitet. Das Repassivierungspotential E_{rep} wird demnach an der Stelle abgelesen, an der die Stromdichte, bei der Polarisation in kathodische Richtung, den Wert von $10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ dauerhaft unterschreitet. Eine ausreichend geringe Potential-Vorschubgeschwindigkeit ist bei dieser Art Messung unbedingt einzuhalten.

Diese Geschwindigkeit ist von der Werkstoff-Medien-Paarung und vom verwendeten Messaufbau abhängig. 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 korrosiver Angriff gewertet werden, was dann wiederum zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führt.

Diese Bedingungen sind für alle durchgeführten elektrochemischen Messungen gleich.

Initial E (V)	<input type="text" value="-0,1"/>	<input type="radio"/> vs Eref	<input checked="" type="radio"/> vs Eoc
Forward Scan (mV/s)	<input type="text" value="0,05"/>		
Apex E (V)	<input type="text" value="1"/>	<input type="radio"/> vs Eref	<input checked="" type="radio"/> vs Eoc
Reverse Scan (mV/s)	<input type="text" value="0,05"/>		
Final E (V)	<input type="text" value="-0,2"/>	<input type="radio"/> vs Eref	<input checked="" type="radio"/> vs Eoc
Apex I (mA/cm^2)	<input type="text" value="0,1"/>		
Sample Period (s)	<input type="text" value="5"/>		
Sample Area (cm^2)	<input type="text" value="6,15"/>		
Density (g/cm^3)	<input type="text" value="7,87"/>		
Equiv. Wt	<input type="text" value="27,92"/>		
IR Comp	<input type="checkbox"/> Off		
Equil. Time (s)	<input type="text" value="0"/>		

Abb. 13: Parameter für die potentiodynamischen Polarisationsversuche

3.2. Übersicht zu den verwendeten Chemikalien

3.2.1. Standard-Hart-Wasser

Die Qualität der in der Brau- und Getränkeindustrie verwendeten Wässer unterscheidet sich zum Teil in der Zusammensetzung der Gesamthärte. Die enthaltenen Calcium- und Magnesiumstoffmengen liegen anteilig als Nicht-Karbonathärte, d.h. assoziiert mit Anionen wie Chlorid, Sulfat, Nitrat oder Phosphat bzw. als Karbonathärte, d.h. pH-Wert-abhängig überwiegend mit Hydrogenkarbonat assoziiert, vor. Dies beruht einerseits auf der Aufbereitung der Wässer, andererseits auf der Zusammensetzung des bezogenen Rohwassers in Anhängigkeit seines Ursprungs (Stadt-, Brunnen- oder Oberflächenwasser).

Teilweise als Prozesswässer eingesetzt, finden diese auch bei der Ausmischung der Konzentrate vor-Ort erzeugter, Chlor-basierter Desinfektionsmedien Anwendung.

Um Einflüsse der Wasserqualität und –aufbereitung auszuschließen, wird ein Standardhartwasser verwendet. Das Standardhartwasser ist ein in seiner Zusammensetzung genau definiertes und stets gleichbleibendes Wasser, dessen Gesamthärte ausschließlich als Nicht-Karbonathärte vorliegt (s. Tab. 3). Anionenseitig liegt einzig eine definierte Chloridkonzentration von ca. 215 mg/L vor.

Tab. 3: Bestandteile des Standardhartwassers

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

3.2.2. Weitere Chemikalien

Bacillus subtilis (BGA) spore suspension (for inhibitor test)

(Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel.: +49615172-2440, www.merck.de, Best.-Nr. 1.10649.0001)

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

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

Calciumkarbonat, CaCO_3

(VWR International bvba, B-3001 Leuven, Belgium, www.vwr.com, product: 22296.294)

Calciumoxalat-Monohydrat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(Alfa Aesar GmbH & Co. KG, 76185 Karlsruhe, Germany, CAS: 5794-28-5)

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

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

3.3. Kennzeichnung der Werkstoff-Elektrolyt-Paarungen

Die Kennzeichnung der Werkstoff-Medien-Paarungen setzt sich entsprechend der nachstehenden Tab. 4 wie folgt zusammen.

Tab. 4: Herleitung des ersten Kennzeichnungssystems

Werkstoff		Oberflächenvorbereitung		Konzentrat		Konzentration	
A	1.4301	G	geschliffen	1	Desinfektionsmedium 1	1	5 mg/ L
B	1.4404	EP	elektropoliert	2	Desinfektionsmedium 2	2	10 mg/ L
		NB	nicht behandelt	3	Desinfektionsmedium 3	3	20 mg/ L
				4	Desinfektionsmedium 4	4	30 mg/ L
				5	Desinfektionsmedium ClO ₂		

Tab. 5: Beispiel für das erste Kennzeichnungssystem

Beispiel Kennzeichnung:	A-G-3-4- StHW	=	1.4301	geschliffen	Desinfektionsmedium 3	30 mg/ L FAC
----------------------------	------------------	---	--------	-------------	-----------------------	-----------------

Diese Form der Kennzeichnung kommt bei der Charakterisierung der Desinfektionsmedien zum Einsatz. Die Kennzeichnungsmatrix setzt sich aus einer Buchstaben-Zahlen-Kombination zusammen. Sie vereinfacht die Identifizierung der Werkstoff-Medien-Paarungen und ihrer Parameter.

Sie beinhaltet die wesentlichen Informationen wie den zum Einsatz kommenden Werkstoff, dessen Oberflächenbeschaffenheit, das verwendete Desinfektionsmedium und diesbezüglich die eingestellte Konzentration an FAC bzw. ClO₂.

Der erste Buchstabe repräsentiert die Werkstoffauswahl, wobei der Buchstabe A = 1.4301 (X5CrNi18-10) für den niedrig legiertesten Werkstoff steht. Je fortgeschrittener der Buchstabe im Alphabet, desto höher legiert ist der Werkstoff.

Der zweite Buchstabe entspricht dem jeweiligen Endzustand der Oberfläche vor Beginn der Messung.

Die erste Ziffer in der Matrix steht für das verwendete Desinfektionsmedium.

Die zweite Ziffer gibt an, wie weit das Konzentrat verdünnt wird und wie hoch die FAC-/ ClO₂-Konzentration im ausgemischten Desinfektionsmedium ist.

Der Zusatz StHW oder VE am Ende der Kennzeichnungsmatrix steht für das Medium, mit dem das Konzentrat auf die gewünschte Einsatzkonzentration ausgemischt wird. Hierbei steht StHW (Standard-Hart-Wasser) für ein standardisiertes Wasser und VE für voll entsalztes Wasser.

Die nachstehenden Tabellen veranschaulichen die zweite Kennzeichnungsmethode.

Tab. 6: Herleitung des zweiten Kennzeichnungssystems

Werkstoff		Oberflächenvorbereitung		Konzentrat		FAC Konzentration	Chlorid Konzentration
A	1.4301	G	geschliffen	1	Desinfektionsmedium 1	Konzentration wird in Bezeichnung direkt angegeben in mg/ L	Konzentration wird in Bezeichnung direkt angegeben in mg/ L
B	1.4404	EP	elektropoliert	2	Desinfektionsmedium 2		
		NB	nicht behandelt	3	Desinfektionsmedium 3		
				4	Desinfektionsmedium 4		
				5	Desinfektionsmedium ClO ₂		

Tab. 7: Beispiel für das zweite Kennzeichnungssystem

Beispiel Kennzeichnung:	A-G-4-	17-	=	1.4301	geschliffen	Desinfektionsmedium 4	17 mg/L FAC	275 mg/L Chlorid
-------------------------	--------	-----	---	--------	-------------	-----------------------	----------------	---------------------

Diese Form der Kennzeichnung kommt zum Einsatz, wenn eine Desinfektionslösung hergestellt werden soll, bei der zusätzlich zur FAC/ClO₂-Konzentration die Chloridkonzentration vorgegeben oder von Bedeutung ist.

Die Kennzeichnungsmatrix setzt sich ebenfalls aus einer Buchstaben-Zahlen-Kombination zusammen.

Die ersten drei Stellen sind bei beiden Kennzeichnungsformen gleich. Im Gegensatz zur vorherigen Kennzeichnung werden bei dieser Form nach der Angabe des verwendeten Konzentrats (erste Ziffer) die FAC- und Chloridkonzentrationen direkt in mg/ L angegeben. Der Zusatz StHW oder VE entfällt, da bei den so bezeichneten Versuchsreihen immer eine Ausmischung mit VE- Wasser erfolgt. Das Einstellen der Chloridkonzentration erfolgt über die Zugabe von NaCl.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Eingangskarakterisierung & Lagerungsstabilität

4.1.1. Metallische Prüfkörper **

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

Um fehlerhafte Interpretationen der Ergebnisse durch die Verwendung falscher Werkstoffe auszuschließen, wurde vor den eigentlichen elektrochemischen Versuchen die massenprozentuale Zusammensetzung der zum Einsatz kommenden Werkstoffe geprüft. Die assoziierten Analysen basieren auf der Funken-Emissions-Spektroskopie (FES).

Tab. 8: Ergebnisse der FES-Werkstoffanalyse am vorliegenden Werkstoff 1.4301

1.4301	Element	C %	Si %	Mn %	P %	S %
	Soll	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030
	Ist	0,06	0,41	1,14	0,031	0,004
1.4301	Element	Cr %	Mo %	Ni %	Cu %	Fe %
	Soll	17,0–19,5	-	8,00–10,5	-	Rest
	Ist	18,5	0,11	8,00	0,25	Rest

Tab. 9: Ergebnisse der FES-Werkstoffanalyse am vorliegenden Werkstoff 1.4404

1.4404	Element	C %	Si %	Mn %	P %	S %
	Soll	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015
	Ist	0,03	0,43	0,87	0,034	0,003
1.4404	Element	Cr %	Mo %	Ni %	Cu %	Fe %
	Soll	16,5–18,5	2,00–2,50	10,0–13,0	-	Rest
	Ist	16,6	1,93	10,0	0,31	Rest

Tab. 8 und Tab. 9 stellen vor dem Hintergrund der Elementzusammensetzung die Ist- und Soll-Werte der spezifischen, massenprozentualen Anteile der innerhalb des Forschungsvorhabens verwendeten Legierungen einander gegenüber.

Für den verwendeten Werkstoff 1.4301 liegen alle Ist-Werte der Legierungsbestandteile innerhalb des Erwartungshorizonts.

Der Ist-Wert des eingesetzten Werkstoffes 1.4404 für den Legierungsbestandteil Molybdän liegt mit 1,93 % (m/m) minimal außerhalb des Soll-Wertebereiches von 2,00 – 2,50 % (m/m). Eine vereinzelt, derartige Unterschreitung der Soll-Werte ist nicht ungewöhnlich. Zudem liegt die genannte Abweichung noch innerhalb der Messungengenauigkeit des eingesetzten Verfahrens. Aufgrund der Tatsache, dass Legierungselemente wie zum Beispiel Chrom, Nickel und Molybdän deutlich teurer sind als Eisen werden diese Elemente sehr sparsam eingesetzt. Daher bewegt sich ihr Anteil in einer Legierung üblicherweise nahe der unteren Grenze des Soll-Wertebereichs. Unstrittig bleibt, dass es sich bei den verwendeten Prüfkörpern um den Werkstoff 1.4404 handelt.

4.1.2. ECA-Analyte */**

Im Gegensatz zu Chlordioxid, das für die innerhalb des vorliegenden Forschungsvorhabens umzusetzenden Versuchsreihen nasschemisch vor-Ort an den Standorten der VLB Berlin sowie der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung hergestellt werden konnte, bedurfte es für die Untersuchungen von ECA-Anolyt der Zusendung von Konzentraten.

Neben der Eingangscharakterisierung (s. Tab. 10) zur Darstellung der zu erwartenden chemisch-physikalischen Diversität der am Markt verfügbaren Medien wurde in weiterführenden Untersuchungen die Lagerungsstabilität der Konzentrate überprüft.

Tab. 10: Eingangscharakterisierung der ECA-Anolyt-Konzentrate

Konzentrat	pH-Wert	FAC [mg/L]	Chlorid [mg/L]	Chlorit [mg/L]	Chlorat [mg/L]	Redoxpotential [mV] (Ag/AgCl)	Leitfähigkeit in mS/cm
Medium 1	6,5/ 6,7	362/ 323	223/ 238	<10/ <1	<10/ <3	900/ 951	1,3/ 1,3
Medium 2	9,4/ 9,4	7350/ 6725	14230/ 12660	<100/ <10	964/ 970	785/ 817	38,5/ 38,2
Medium 3	2,6/ 2,7	30/ 33	1311/ 1360	<10/ <2	27/ 25	1154/ >1000	5,2/ 5,0
Medium 4	3,3/ 3,4	214/ 170	188/ 210	<100/ <0,2	<100/ <3	1124/ >1000	0,8/ 0,95

Normal gedruckt = Messwerte der VLB Berlin
 Fett gedruckt = Ergebnisse der BAM

Die Kennwerte der verschiedenen ECA-Anolyt-Konzentrate unterscheiden sich teilweise sehr stark voneinander. Die FAC-Konzentration schwankt von ca. 30 mg/L (Medium 3) bis ca. 7030 mg/L (Medium 2). Die Chloridkonzentration variiert innerhalb eines Wertebereichs von 194 bis 13.450 mg/L, sodass auch die assoziierte

Leitfähigkeit eine große Schwankungsbreite aufweist. Die pH-Werte liegen zwischen 2,6 und 9,4.

Tab. 11: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil I

Konzentrat	pH-Wert		Redoxpotential [mV]		Leitfähigkeit [mS/cm]	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Medium 1	6,56	6,71	941	933	1,29	1,25
Medium 2	9,42	9,38	812	801	38,2	38,1
Medium 3	2,65	2,61	>1000	>1000	5,0	4,9
Medium 4	3,42	3,31	>1000	>1000	0,95	0,97

Tab. 12: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil II

Konzentrat	FAC [mg/L]		Chlorid [mg/L]		Chlorid/ FAC [-]	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Medium 1	320	294	240	230	0,75	0,78
Medium 2	6725	6700	12600	12200	1,87	1,82
Medium 3	33	23	1360	1260	39,4	54,8
Medium 4	170	167	210	202	1,24	1,21

Tab. 13: Ergebnisse zur Lagerungsstabilität der ECA-Anolyt-Konzentrate – Teil III

Konzentrat	Chlorit [mg/L]		Chlorat [mg/L]	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Medium 1	1	1	3	10
Medium 2	10	10	980	1070
Medium 3	2	2	25	28
Medium 4	1	1	3	3

Tab. 11 bis Tab. 13 fassen die Untersuchungsergebnisse zur Lagerungsstabilität der innerhalb des Forschungsvorhabens verwendeten ECA-Anolyt-Konzentrate für die Parameter: pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential, FAC, Chlorid, Chlorit, und Chlorat in Form der Anfangs- und Endwerte eines Lagerungszeitraumes von 80 Tagen, innerhalb dessen die Konzentrate dunkel und bei 8°C in Kunststoffkanistern mit Gebindegrößen von 20 bis 30 Litern, bevorratet wurden, zusammen.

Dabei zeigt sich, dass die gelagerten Medien 1, 2 und 4 unter den gewählten Bedingungen und vor dem Hintergrund des angestrebten Forschungsziels sowie den damit assoziierten, relevanten physikalisch-chemischen Parametern (FAC und Chlorid) stabil sind. Lediglich Medium 3 weist auf Grund der geringen FAC-Ausgangskonzentration im Verhältnis zu einem hohen assoziierten Chloridgehalt eine ungünstige Entwicklung auf.

Dem zur Folge wurde beschlossen, dass Medium 3 bei Bedarf frisch vom Hersteller angefordert und nur für 4 Wochen bevorratet wird. Für die Medien 1, 2 und 4 wurde eine maximal zulässige Lagerung von 3 Monaten festgelegt.

Die detaillierten Konzentrations- und Messwertverläufe zu den obenstehenden Parametern können dem Anhang (s. Abb. 83 bis Abb. 86) entnommen werden.

4.2. Antimikrobiologische Wirksamkeit *

4.2.1. Charakterisierung von ECA-Analyt

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 definierter Einsatzbedingungen.

Dafür wurden sogenannte Log-Stufen-Reduktionstests (s. Absatz 3.1.3.) umgesetzt. Die zum Einsatz kommenden mikrobiologischen Suspensionen enthielten *B. subtilis*-Sporen (s. Absatz 3.2.2.). Auf die Applikation von Suspensionen vegetativer Zellen wurde auf Grund erhöhter Aufwände bei der Kultivierung und ggf. variierender Resistenzen in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Wachstumsstadiums gezielt verzichtet.

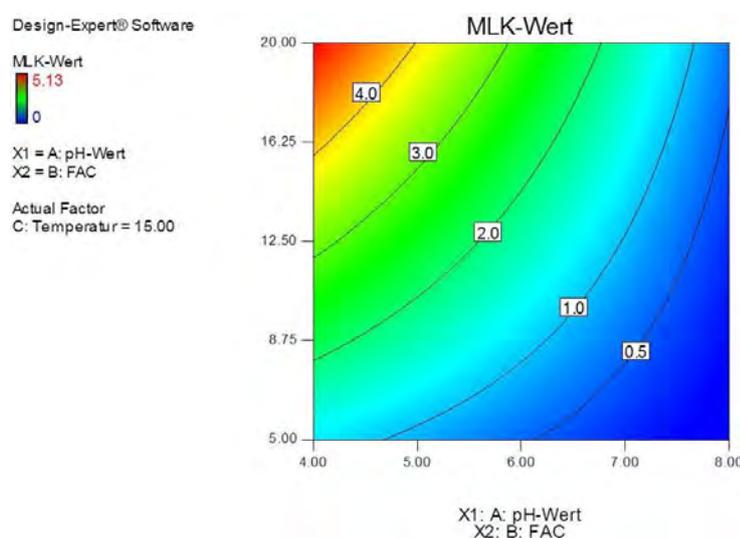


Abb. 14: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Analyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von c(FAC) und pH-Wert bei T = 15°C

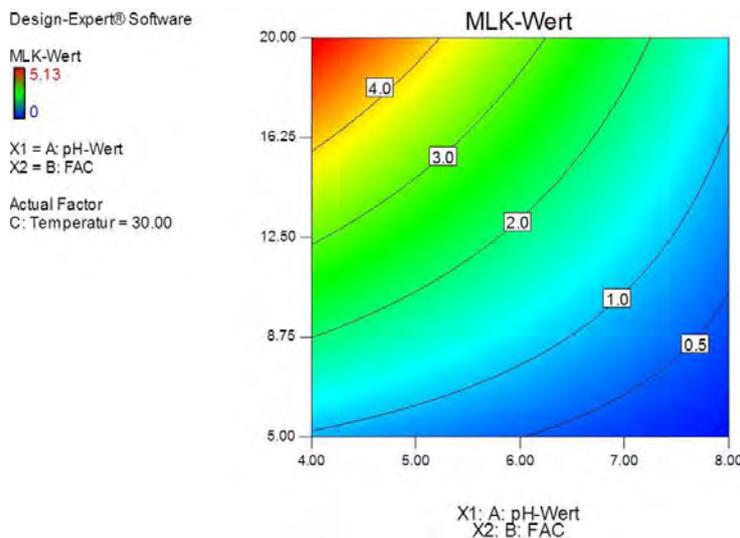


Abb. 15: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Anolyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von c(FAC) und pH-Wert bei T = 30°C

Zu Beginn erfolgte in einer ersten Versuchsreihe die Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Anolyt am Beispiel des Desinfektionsmediums 1.

Als Zielgröße wird in Abb. 14 und Abb. 15 der MLK-Wert in Abhängigkeit der Einflussgrößen Temperatur, pH-Wert und FAC-Konzentration dargestellt. Tab. 41 und Tab. 42 des Anhangs geben eine Übersicht zur Matrix sowie den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche des realisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans.

Es zeigt sich, dass eine verbesserte Wirksamkeit von ECA-Anolyt nicht nur bei Zunahme der FAC-Konzentration sondern auch bei niedrigen, d.h. sauren pH-Werten der Anwendungslösungen erreicht werden kann.

FAC ist ein Summenparameter, der die Chlorspezies Cl_2 , HOCl und OCl^- zusammenfasst. In wässriger Lösung und mit ansteigendem pH-Wert dissoziiert die hypochlorige Säure zunehmend und es entsteht vermehrt das korrespondierende Anion Hypochlorit (s. Tab. 43, Anhang). Selbiges ist entsprechend den Angaben der Literatur [Wolf D., 2009] im Vergleich zur hypochlorigen Säure deutlich weniger antimikrobiologisch wirksam. Dieser Umstand wird darauf zurückgeführt, dass hypochlorige Säure als elektrisch neutrales Molekül die Bakterienzellwand besser passieren kann als das negativ geladene Hypochlorit.

Innerhalb des realisierten Modells zur Darstellung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von ECA-Anolyt auf der Basis des MLK-Werts hat die Temperatur nur

im neutralen bis schwach alkalischen pH-Wertbereich einen positiven Effekt. Im sauren pH-Wertbereich (4,0 bis 6,0) nimmt die Wirksamkeit hingegen ab.

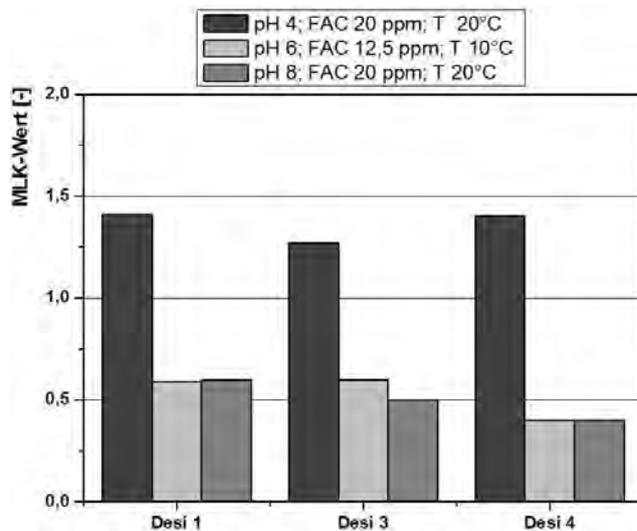


Abb. 16: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit der Desinfektionsmedien 1, 3 und 4.

Im Anschluss an die Modellierung erfolgten in einer zweiten Versuchsreihe vergleichende Untersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit zwischen den Desinfektionsmedien 1, 3 und 4. Für die Randbedingungen der Einzelversuche wurden 3 Stufeneinstellungen der Faktoren Temperatur, pH-Wert und FAC-Konzentration des zentral zusammengesetzten Versuchsplans der Modellierung ausgewählt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe, dargestellt in Abb. 16, verdeutlichen, dass alle drei untersuchten Desinfektionsmedien bei übereinstimmenden Einsatzbedingungen vergleichbare Wirksamkeiten zeigen.

Des Weiteren ist festzuhalten, dass der pH-Wert und dem zur Folge die Zusammensetzung des frei verfügbaren Chlors eine signifikante Einflussgröße widerspiegelt. D.h. bei identischer Anwendungstemperatur und -konzentration sind saure ECA-Anolyte deutlich wirksamer als neutrale und alkalische. Abschließend führen die Untersuchungsergebnisse zu der Indikation, dass ECA-Anolyte im schwach alkalischen pH-Wertbereich bei Erhöhung von Anwendungstemperatur und -konzentration im Vergleich zu niedriger konzentrierten, schwach sauren ECA-Anolyten ähnliche Wirksamkeit aufweisen.

4.2.2. Charakterisierung von Chlordioxid

In einer dritten Versuchsreihe erfolgte die Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von Chlordioxid.

Als Zielgröße wird in Abb. 17 und Abb. 18 der MLK-Wert in Abhängigkeit der Einflussgrößen Temperatur, pH-Wert und Chlordioxidkonzentration dargestellt. Tab. 41 und Tab. 42 des Anhangs geben eine Übersicht zur Matrix sowie den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche des realisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans.

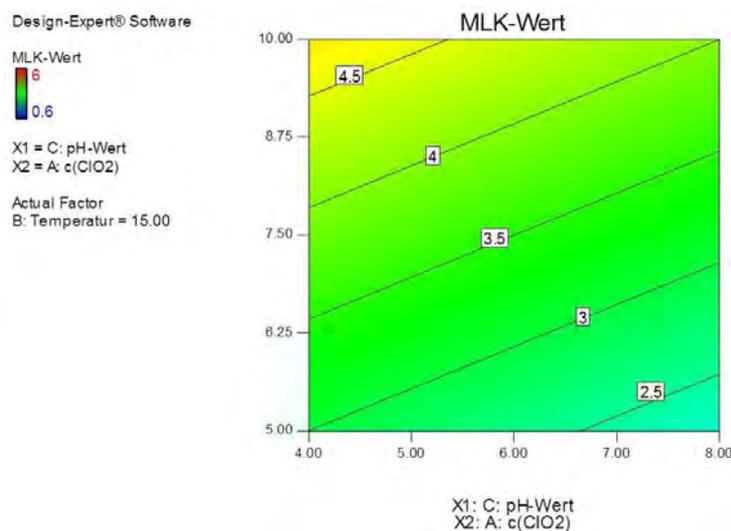


Abb. 17: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von Chlordioxid in Abhängigkeit von c(ClO₂) und pH-Wert bei T = 15°C

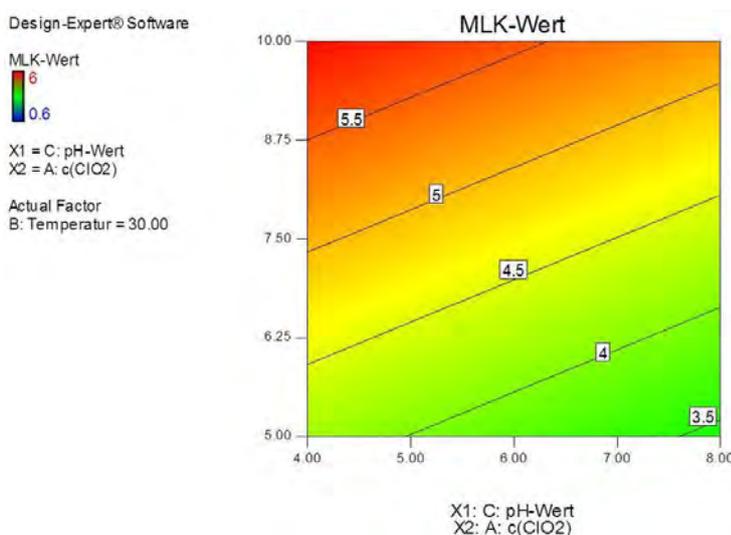


Abb. 18: Modellierung der antimikrobiologischen Wirksamkeit von Chlordioxid in Abhängigkeit von c(ClO₂) und pH-Wert bei T = 30°C

Bei dem Vergleich mit ECA-Anolyt und dem zur Folge mit Aktivchlor wird auf der Grundlage des vorliegenden Modells ersichtlich, dass die Wirksamkeit von Chlordioxid-Anwendungslösungen nur durch die Einflussgrößen $c(\text{ClO}_2)$ und Temperatur beeinflusst wird. Dabei zeigen Anwendungslösungen mit höheren Chlordioxidkonzentrationen und Temperaturen eine verbesserte Wirksamkeit. Der pH-Wert hat keinen nachweislichen Einfluss.

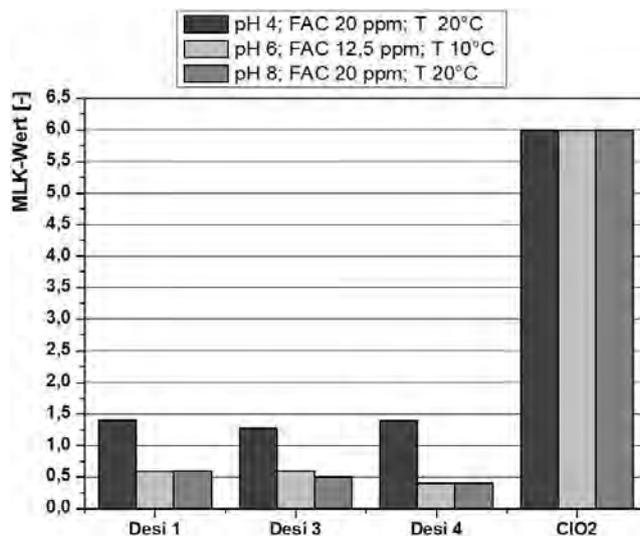


Abb. 19: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit der Desinfektionsmedien 1, 3, 4 und Chlordioxid.

Im Anschluss an die Modellierung erfolgten in einer vierten Versuchsreihe vergleichende Untersuchungen zur antimikrobiologischen Wirksamkeit zwischen ECA-Anolyt und Chlordioxid. Für die Randbedingungen der Einzelversuche wurden entsprechend der vergleichenden Untersuchungen der ECA-Anolyte untereinander 3 Stufeneinstellungen der Faktoren Temperatur, pH-Wert und FAC-Konzentration des zentral zusammengesetzten Versuchsplans der Modellierung ausgewählt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Chlordioxid ist in Abb. 19 den Ergebnissen mit ECA-Anolyt gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass Chlordioxid bei den gewählten Stufeneinstellungen der Einflussfaktoren einen signifikant höheren MLK-Wert und dem zur Folge eine deutlich bessere antimikrobiologische Wirksamkeit gegenüber der zum Einsatz kommenden Sporensuspension von *b. subtilis* aufweist.

Des Weiteren ist festzuhalten, dass im Hinblick auf die Wirksamkeit zwischen den gewählten Stufeneinstellungen der Einflussgrößen keine Differenzierung möglich ist, da in allen Einzelversuchen ein dem Versuchsaufbau entsprechender maximaler MLK-Wert von ≥ 6 erreicht wurde.

4.3. Nebenproduktbildung *

Wie bereits in den Absätzen 2.1.3. und 2.1.4 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, Nebenproduktbildende Wirkung.

In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen zur Nebenproduktbildung bei der Anwendung der zuvor genannten Desinfektionsmedien Teil des vorliegenden Forschungsvorhabens. Dabei stehen die kanzerogen wirkenden leicht flüchtigen, halogenierten Kohlenwasserstoffe (Trihalogenmethane = THM) sowie Chlorit und Chlorat im Fokus der Betrachtung.

4.3.1. ECA-Anolyt

In einer ersten, vergleichenden Versuchsreihe wurde das THM-Bildungspotential der Desinfektionsmedien 1, 3 und 4 bei Vorhandensein einer definierten Begleitorganik in dem zur Ausmischung der Anolyt-Konzentrate verwendeten Prozesswasser bestimmt.

Dazu wurde Standard-Hart-Wasser mit Hilfe von Huminsäurenatriumsalz so konfektioniert, dass in den Anolyt-Anwendungslösungen eine Konzentration gesamtorganischen Kohlenstoffs (TOC) von 4 mg/L vorlag. Die Reaktionszeit und -temperatur sowie die FAC-Konzentration betragen 10 Minuten, 50°C und 30 mg/L. Für den TOC- und FAC-Gehalt sowie die Anwendungstemperatur wurden im Vergleich zur gängigen Praxis bei der Applikation dieser Medien für Desinfektionszwecke gezielt signifikant höhere Werte realisiert, um eine maximale THM-Bildung zu forcieren.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der nachstehenden Abb. 20 dargestellt. Bei den gewählten Versuchsbedingungen wurden in den Anwendungslösungen der Desinfektionsmedien 1 und 4 im Mittel 60 bzw. 50 µg THM/ L gebildet. In der

Anwendungslösung von Desinfektionsmedium 3 wurden im Mittel 158 µg THM/ L quantifiziert.

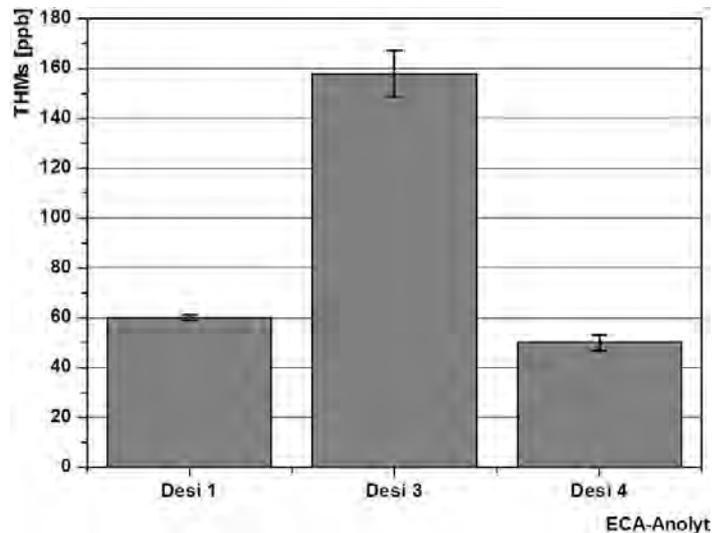


Abb. 20: THM-Bildung – Vergleich der ECA-Analyte (n = 5, Balken = Mittelwert, Whisker = Min- und Max-Werte)

Anhand der Eingangsscharakterisierung der ECA-Analyte (s. Tab. 10) wird ersichtlich, dass Desinfektionsmedium 3 im Vergleich zu den anderen Konzentraten für die gewählten Versuchsbedingungen unverdünnt einzusetzen war.

Auf Grund der Ausmischung mit Standard-Hartwasser sind die pH-Werte der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 1 und 4 im schwach sauren bis neutralen pH-Wertbereich einzuordnen und demnach signifikant abweichend vom stark sauren pH-Wert des unverdünnten Desinfektionsmediums 3. Dieser Umstand führt in Kombination mit den vorliegenden Ergebnissen zu der Annahme, dass der pH-Wert von Anolyt-Anwendungslösungen einen Einfluss auf das spezifische THM-Bildungspotential hat.

In der sich anschließenden Versuchsreihe sollten die Einflüsse weiterer Faktoren auf das spezifische THM-Bildungspotential gegeneinander verglichen werden. Dazu wurden auf der Basis der ersten Versuchsreihe die Faktoren Temperatur und c(FAC) variiert. Die Konzentration des gesamtorganischen Kohlenstoffs in den Anolyt-Anwendungslösungen sowie die Reaktionszeit wurden mit 4 mg TOC/L und 10 Minuten beibehalten. Für die Versuchsreihe deren Ergebnisse in der nachstehenden Abb. 21 wiedergegeben werden, wurde Desinfektionsmedium 3 verwendet.

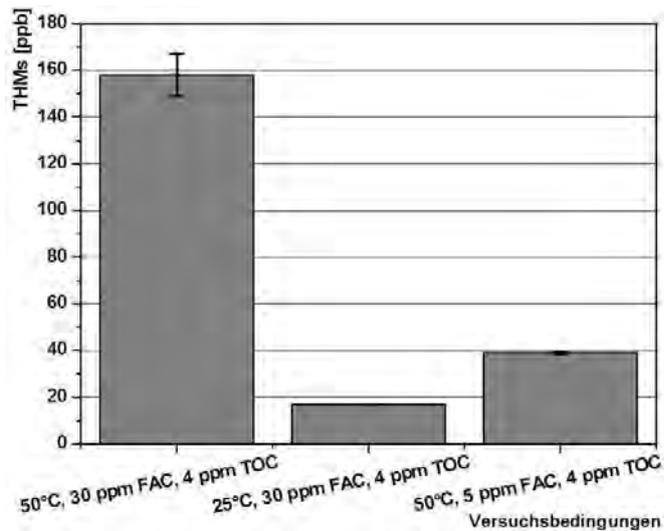


Abb. 21: THM-Bildung – Desinfektionsmedium 3 (n = 5, Balken = Mittelwert, Whisker = Min- und Max-Werte)

Ausgehend von der Faktorenstufenkombination $T = 50^{\circ}\text{C}$, $c(\text{FAC}) = 30 \text{ mg/L}$ und $c(\text{TOC}) = 4 \text{ mg/L}$ wurde zunächst die Anwendungskonzentration des freien Chlors beibehalten und die Temperatur auf 25°C herabgesetzt. Die Halbierung der Reaktionstemperatur bedingt die Reduktion der gebildeten Trihalogenmethane um den Faktor 9,4 auf gemittelt $16,8 \mu\text{g/L}$.

Im Anschluss daran wurde die Temperatur beibehalten und die Anwendungskonzentration des freien Chlors auf 5 mg/L reduziert. Auch in diesem Fall führt die Verringerung der Faktorenstufe zu einer deutlichen Abnahme der gebildeten Trihalogenmethane. Im direkten Vergleich mit der Erniedrigung der Reaktionstemperatur liegen diese mit gemittelten $39 \mu\text{g/L}$ in den ECA-Anwendungslösungen um den Faktor 2,3 höher.

Zusammenfassend führen beide Vorversuchsreihen zu der Annahme, dass die Faktoren pH-Wert und Temperatur im Vergleich zur FAC-Konzentration im Hinblick auf die THM-Bildung in Anolyt-Anwendungslösungen bei Vorhandensein einer Begleitorganik einen größeren Einfluss haben könnten.

Auf der Basis dieser Annahme wurde eine dritte Versuchsreihe zur Modellierung der THM-Bildung von ECA-Anolyt in Abhängigkeit der Faktoren Temperatur und pH-Wert umgesetzt. Eine Übersicht zur Matrix sowie zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche des realisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans geben Tab. 44 und Tab. 45. Für die Umsetzung dieser Versuchsreihe wurde Desinfektionsmedium 1 verwendet. Für die Faktoren FAC und TOC wurden mit $12,5$ bzw. 4 mg/L auf die in der Brau- und Getränkeindustrie gängige Praxis bezogen

hohe Faktoreinstellungen gewählt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte durch Zugabe von Salzsäure bzw. Natronlauge. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in der nachstehenden Abb. 22 dargestellt.

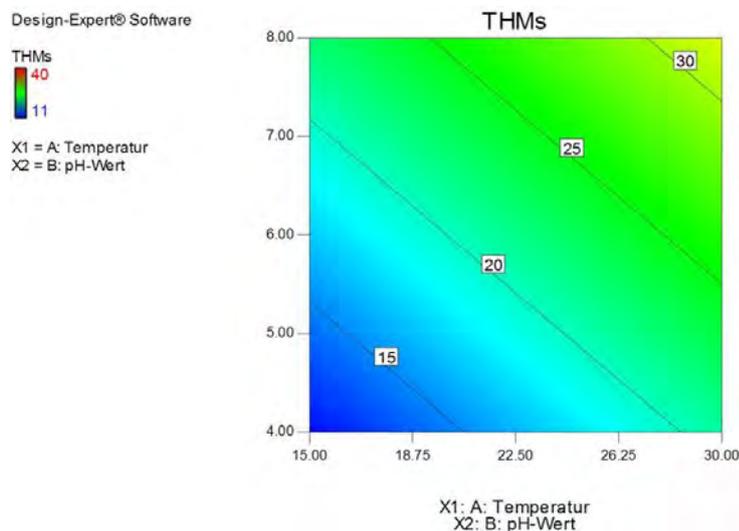


Abb. 22: Modellierung der THM-Bildung von ECA-Analyt am Beispiel von Desinfektionsmedium 1 in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert bei $c(\text{FAC}) = 12,5 \text{ mg/L}$ und $c(\text{TOC}) = 4 \text{ mg/L}$

Auf der Grundlage des vorliegenden Modells wird ersichtlich, dass mit Anstieg der Reaktionstemperatur über den gesamten pH-Wertbereich eine Zunahme der gebildeten Trihalogenmethane erfolgt. Im Vergleich zu den Vorversuchsreihen zeigt sich beim Einfluss des pH-Werts ein gegenteiliger Effekt. Mit Abnahme des pH-Werts verringert sich die Konzentration gebildeter THM. Zusammenfassend zeigt sich, dass über alle gewählten Faktorenstufenkombinationen bei $c(\text{FAC}) = 12,5 \text{ mg/L}$, $c(\text{TOC}) = 4 \text{ mg/L}$ und $t = 10 \text{ min}$ der THM-Grenzwert von 50 µg/L nach TrinkwVo nicht überschritten wird.

Unter Berücksichtigung, dass die in der Brau- und Getränkeindustrie für die Ausmischung der Analyt-Konzentrate zum Einsatz kommenden Prozesswässer zumeist TOC-Gehalte $< 4 \text{ mg/L}$ aufweisen, der FAC-Gehalt der Anwendungslösungen applikationsübergreifend zumeist $< 10 \text{ mg/L}$ beträgt, ist demnach bei verlorenen Analyt-basierten Desinfektionsschritten ein erhöhtes Aufkommen von Trihalogenmethanen nicht zu erwarten.

Des Weiteren erfolgt zumeist ein abschließender Nachspülschritt mit Frischwasser, der etwaige Desinfektionsmittelrestgehalte und dem zur Folge auch entstandene Trihalogenmethane aus den Produktionsanlagen austrägt. Werden die Produktionsanlagen lediglich entleert, verbleiben sogenannte Haftmengen. Diese betragen ca. 40 mL/m^2 Anlagenoberfläche. Sollten prozessbedingt in den Analyt-

Anwendungslösungen THM-Gehalte $> 50 \mu\text{g/L}$ auftreten, wie in der ersten Vorversuchsreihe quantifiziert, bedingen die niedrigen Haftmengen bei den zumeist günstigen Oberflächen-/ Volumenverhältnissen der Aggregate der Getränkeproduktionsanlagen (überwiegend großvolumige Behälter, Tanks und Leitungen) eine signifikante Verdünnung, sodass eine ausreichende Unterschreitung des THM-Grenzwerts in den anschließend in den Produktionsanlagen geführten Produkten zu erwarten ist.

In einer 4. Versuchsreihe wurden verschiedene Analyt-Anwendungslösungen des Desinfektionsmediums 1 in Gegenwart von volumenprozentualen Restgehalten (5 % (v/v)) der Produkte Vollbier hell, Apfelsaft sowie Orangenlimonade im pH-Wertbereich 4 bis 9 und im Temperaturbereich 20 bis 40 °C innerhalb eines Reaktionszeitraums von 20 Minuten auf die spezifische Bildung der Nebenprodukte Chlorit, Chlorat und Trihalogenmethane (Trichlormethan) überprüft.

Eine Übersicht zur Zehrung des Freien Chlors (FAC) sowie zu den Konzentrationen der gebildeten Nebenprodukte geben die nachstehenden Abb. 23 bis Abb. 25.

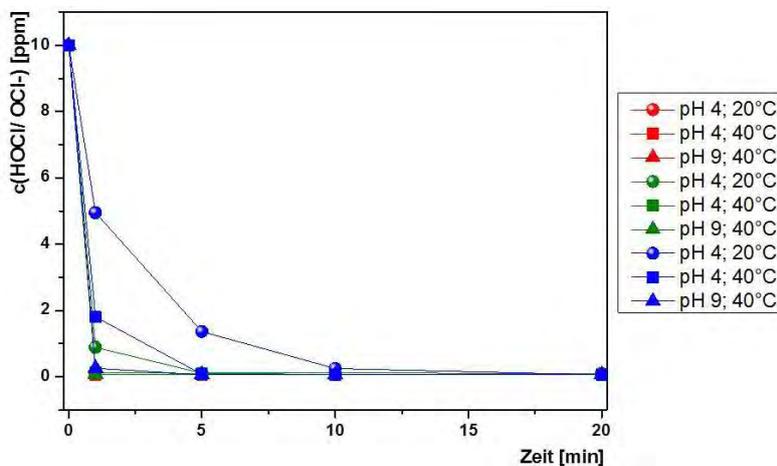


Abb. 23: Zehrung des FAC in Analyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination (rot = Vollbier hell, grün = Apfelsaft, blau = Orangenlimonade)

Dabei zeigt sich, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen sowie organischen Matrices auf der Basis von Vollbier und Apfelsaft unabhängig von pH-Wert und Reaktionstemperatur eine vollständige Zehrung des freien Chlors innerhalb der ersten Anwendungsminuten eintritt. Selbiges ist bei der Matrix Orangenlimonade nur bei pH-Wert 9 und 40°C zu beobachten. Ein saurer pH-Wert der Analyt-Anwendungslösung ggf. in Kombination mit einer niedrigeren Anwendungstemperatur führt zu einer Abnahme der FAC-Zehrung über die Zeit. Bei t

= 20 min konnten in keiner Anolyt-Anwendungslösung Restgehalte an freiem Chlor quantifiziert werden.

Abb. 24 verdeutlicht die Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in den zum Einsatz kommenden Anolyt-Anwendungslösungen. Lediglich bei der Matrix Vollbier hell konnte zu den Zeitpunkten $t = 10$ und 20 Minuten Chlorit als Nebenprodukt quantifiziert werden, wobei zwischen den Messpunkten keine weitere Konzentrationszunahme erfasst wurde. Chlorat wurde bei allen Matrizes in den korrespondierenden Anwendungslösungen quantifiziert. Dabei zeigt sich, dass im Vergleich zu Vollbier hell die gebildete Chloratmenge in Gegenwart der Matrizes Apfelsaft und Orangenlimonade um den Faktor 1,7 bis 1,9 höher liegt.

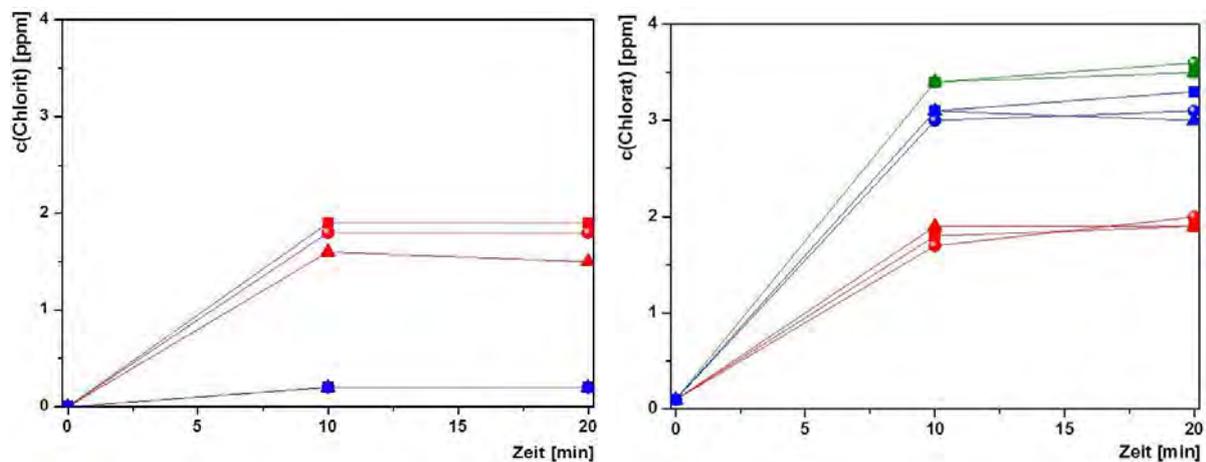


Abb. 24: Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination

In Abb. 25 erfolgt die quantitative Darstellung gebildeter Trihalogenmethane (Trichlormethan) in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierenden Produktkontaminationen. Erwartungsgemäß nimmt die Konzentration gebildeten Trichlormethans bei allen organischen Matrizes mit ansteigender Reaktionstemperatur zu. Des Weiteren bestätigen die vorliegenden Ergebnisse das Modell zur THM-Bildung in ECA-Anolyt dahingehend, dass mit einem pH-Wertanstieg eine Zunahme gebildeten Trichlormethans einhergeht. Abschließend ist anzumerken, dass bei allen gewählten Stufenkombinationen der Faktoren pH-Wert und Temperatur in Anolyt-Anwendungslösungen mit der Matrix Orangenlimonade die nachgewiesene THM-Konzentration am höchsten war.

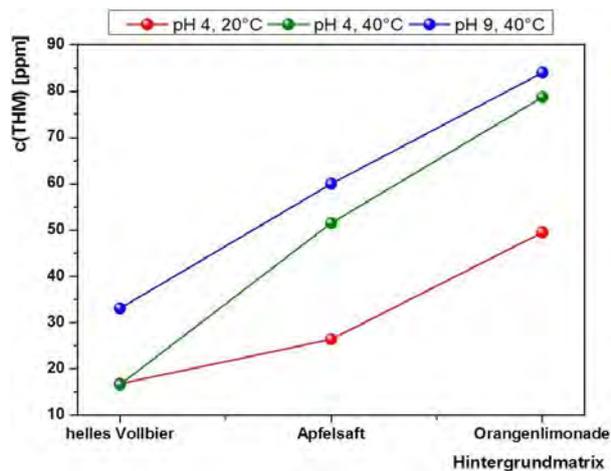


Abb. 25: Bildung von Trihalogenmethanen in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination

Auf der Basis der Chlorstoffmenge pro Liter Anolyt-Anwendungslösung erfolgt in Abb. 26 die Gegenüberstellung des in Form von hypochloriger Säure/ Hypochlorit in Abhängigkeit der gewählten Versuchsbedingungen gezehrten freien Chlors und der quantifizierten Nebenprodukte Chlorit, Chlorat und Trichlormethan. Die Ergebnisse der assoziierten Stoffmengenbilanzierung sind in Tab. 46 des Anhangs zusammenfassend hinterlegt.

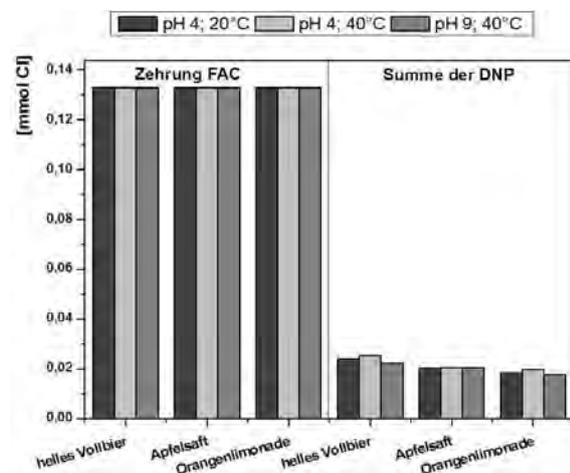


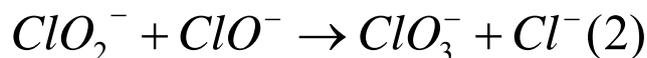
Abb. 26: Bilanzierung und Gegenüberstellung der FAC-Zehrung und der Summe gebildeter DNP als mmol (Cl) in Anolyt-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination

Es zeigt sich, dass in Form der quantifizierten Nebenprodukte Chlorit, Chlorat und Trichlormethan unabhängig von den Stufeneinstellungen der Faktoren pH-Wert und Temperatur sowie den gewählten organischen Matrices lediglich ca. 16 % der zur gezehrten hypochlorigen Säure/ zum gezehrten Hypochlorit zugehörigen Chlorstoffmenge wiedergefunden wurde.

Unberücksichtigt bleibt in dieser Bilanzierung die Chlorstoffmenge, die ggf. in Form anderer chlororganischer Verbindungen in den Analyt-Anwendungslösungen in Abhängigkeit der jeweiligen Produktmatrix vorliegen könnte.

Des Weiteren ist anzunehmen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein nicht näher zu differenzierender Anteil der gebildeten Nebenprodukte Chlorit und Chlorat auf den Zerfall von hypochloriger Säure/ Hypochlorit in Abhängigkeit des pH-Werts der Anwendungslösungen zurückzuführen ist. Demnach müssten entsprechend den Ausführungen von [Bolyard M., 1992] und [Adam L. C., 1992] nach F.9 den zu Chlorit und Chlorat zugehörigen Chlorstoffmengen weitere Molanteile in Form von Chlorid in der Bilanz zuaddiert werden.

Eine Quantifizierung der Chloridkonzentration in den Analyt-Anwendungslösungen zu Beginn und zum Ende der Reaktion wurde jedoch innerhalb der Versuchsreihen nicht umgesetzt.



(F.9)

4.3.2. Chlordioxid

Wie bereits in Absatz 2.1.4. beschrieben, ist Chlordioxid im Vergleich zu den auf Aktivchlor basierenden ECA-Analyten ein äußerst selektives Oxidationsmittel, das nicht chlorierend wirkt.

Vor diesem Hintergrund wurde in einer 5. Versuchsreihe der Einfluss von Eisen(II) und Nitrit im Ausmischwasser von Chlordioxid-Anwendungslösungen auf deren Zehrungs- und DNP-Bildungspotential überprüft.

Die in diesem Zusammenhang gewählten Eisen(II)- und Nitritkonzentrationen entsprachen mit 0,2 und 0,5 mg/ L den zulässigen Grenzwerten für Trinkwasser. Weitere Einflussgrößen innerhalb der Versuchsmatrix waren der pH-Wert und die Temperatur. Für den pH-Wert wurden die Faktorenstufen 4 und 9, für die Temperatur die Faktorenstufen 20 und 50 °C gewählt. Für die Herstellung der Chlordioxid-Anwendungslösungen wurde Desinfektionsmedium ClO-1 eingesetzt.

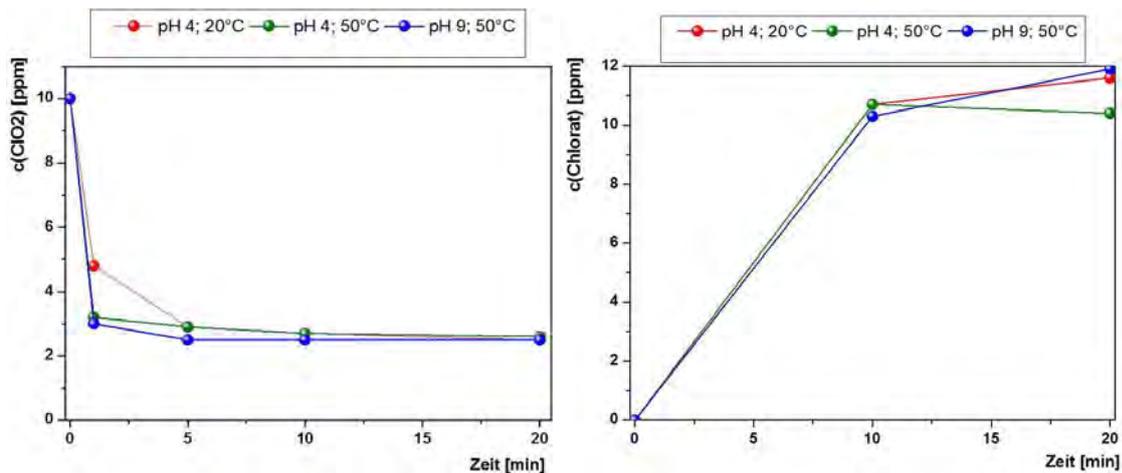


Abb. 27: ClO_2 -Zehrung (links) und Bildung von Chlorat (rechts) in Chlordioxid-Anwendungslösungen in Gegenwart von Eisen(II) und Nitrit

In Abb. 27 erfolgt die quantitative Darstellung der ClO_2 -Zehrung (links) sowie der Konzentration gebildeten Chlorats (rechts). Die Chloritkonzentration lag widererwartend bei den gegebenen Versuchsbedingungen in allen Chlordioxid-Anwendungslösungen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,3 mg/ L, sodass deren grafische Darstellung entfällt.

Es zeigt sich, dass unabhängig von pH-Wert und Temperatur innerhalb der ersten Minute eine signifikante Zehrung des Chlordioxids auf ein Konzentrationsniveau von ca. 3 mg/ L eintrat, wo hingegen im weiteren Reaktionsverlauf die ClO_2 -Konzentration nur noch geringfügig abnahm. Chlorat wurde bei den gegebenen Versuchsbedingungen primär innerhalb der ersten zehn Minuten gebildet.

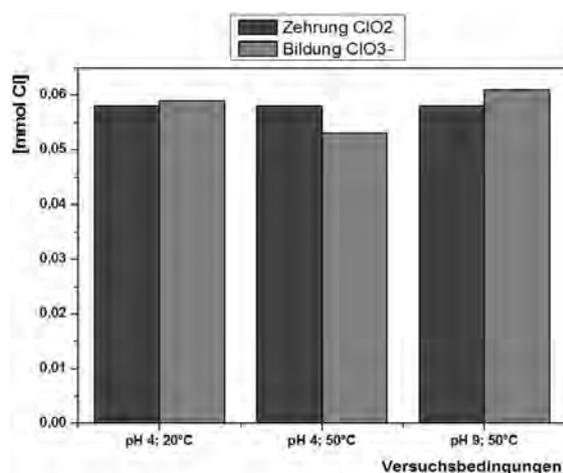
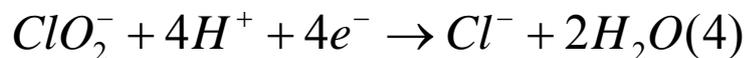
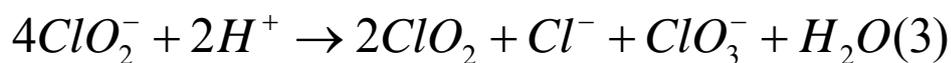
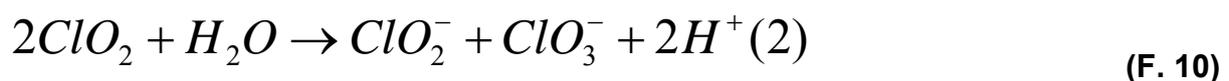
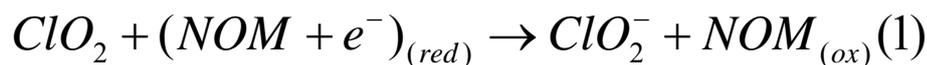


Abb. 28: Bilanzierung und Gegenüberstellung der ClO_2 -Zehrung und des gebildeten Chlorats als mmol (Cl) in Chlordioxid-Anwendungslösungen in Gegenwart von Eisen(II) und Nitrit

Bilanziert man Chlordioxid und Chlorat auf der Basis der Chlorstoffmenge und stellt, wie in Abb. 28 und Tab. 47 des Anhangs vorgenommen, ClO_2 -Zehrung und Chloratkonzentration zum Reaktionsende einander gegenüber, werden in Form des quantifizierten Nebenprodukts Chlorat unabhängig von den Stufeneinstellungen der Faktoren pH-Wert und Temperatur nahezu 100% der zum gezehrten Chlordioxid zugehörigen Chlorstoffmenge wiedergefunden.

Den Angaben der Literatur entsprechend [Kunzmann Ch., 2007] wird Chlordioxid in Gegenwart anorganischer Substanzen wie z.B. Eisen(II) und Nitrit zu Chlorit reduziert (1). Chlorat entsteht in wässrigen Chlordioxidlösungen in Abwesenheit zehrender Substanzen als Produkt der Disproportionierung, die bei höheren Temperaturen beschleunigt abläuft (2). Dabei anteilig gebildetes Chlorit wird im sauren pH-Wertbereich beschleunigt zu Chlorat, Chlorid und Chlordioxid umgesetzt (3). Letzteres geht in den zuvor beschriebenen Reaktionskreislauf zurück (s. F.10). Dieser Ansatz liefert zumindest in der Theorie eine mögliche Erklärung der vorliegenden Ergebnisse. Da weiterführende Analysen, z.B. die Quantifizierung des Chlorids in den Chlordioxid-Anwendungslösungen, die den zuvor beschriebenen Erklärungsansatz stützen könnten, nicht realisiert wurden, bleibt die weiterführende Interpretation der vorliegenden Ergebnisse schwierig.



In einer das Aufgabenfeld „Nebenproduktbildung“ abschließenden 6. Versuchsreihe wurden verschiedene Chlordioxid-Anwendungslösungen des Desinfektionsmediums ClO_2 in Gegenwart von volumenprozentualen Restgehalten (5 % (v/v)) der Produkte Vollbier hell, Apfelsaft sowie Orangenlimonade im pH-Wertbereich 4 bis 9 und im Temperaturbereich 20 bis 40 °C innerhalb eines Reaktionszeitraums von 20 Minuten auf die spezifische Bildung der Nebenprodukte Chlorit und Chlorat überprüft. Die Reaktion verlief wie bei den Versuchsreihen zuvor unter Tageslichtbedingungen.

Bei Desinfektionsmedium ClO-2 handelt es sich um eine Chlordioxidlösung, die auf der Basis des Peroxodisulfat-Chlorit-Verfahrens erzeugt und zum Zeitpunkt der Anwendung bereits über 3 Monate dunkel und kalt gelagert wurde.

Entsprechend F.10(2) unterliegt Chlordioxid in wässriger Lösung der Disproportionierung zu Chlorit und Chlorat. Bei der Eingangscharakterisierung konnten demnach für das zum Einsatz kommende Konzentrat beide Nebenprodukte bestimmt werden.

Tab. 14: Eingangscharakteristik Desinfektionsmedium ClO-2

		Einheit	Wert
Konzentrat	ClO ₂	[mg/L]	4023
	ClO ₂ ⁻	[mg/L]	1730
	ClO ₃ ⁻	[mg/L]	1426
Anwendungs-Lsg.	ClO ₂	[mg/L]	10
	ClO ₂ ⁻	[mg/L]	4,3
	ClO ₃ ⁻	[mg/L]	3,5

Eine Übersicht zur Zehrung des Chlordioxids sowie zu den Konzentrationen der gebildeten Nebenprodukte geben Abb. 29 und

Abb. 30.

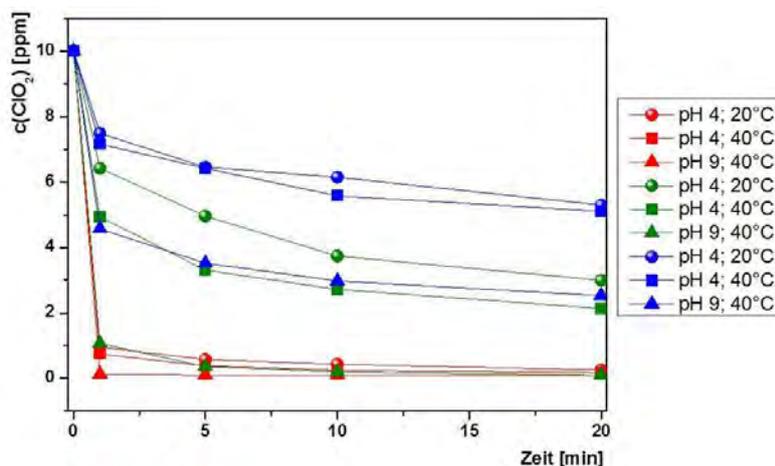


Abb. 29: ClO₂-Zehrung in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination (rot = Vollbier hell, grün = Apfelsaft, blau = Orangenlimonade)

Dabei zeigt sich, dass in Gegenwart der organischen Matrix Vollbier hell bei den gewählten Versuchsbedingungen unabhängig von pH-Wert und Reaktionstemperatur eine nahezu vollständige Zehrung des Chlordioxids innerhalb der ersten Anwendungsminute eintritt.

Im Gegensatz dazu wurde in den Anwendungslösungen mit den Produktkontaminationen Apfelsaft und Orangenlimonade nicht nur eine deutlich geringere Zehrung des Chlordioxids quantifiziert, des Weiteren wurde ein Einfluss des pH-Werts ersichtlich. Im Vergleich zu den Stufenkombinationen pH-Wert 4 und 20 bzw. 40°C wurde bei pH-Wert 9 und 40°C eine signifikant höhere Zehrung festgestellt.

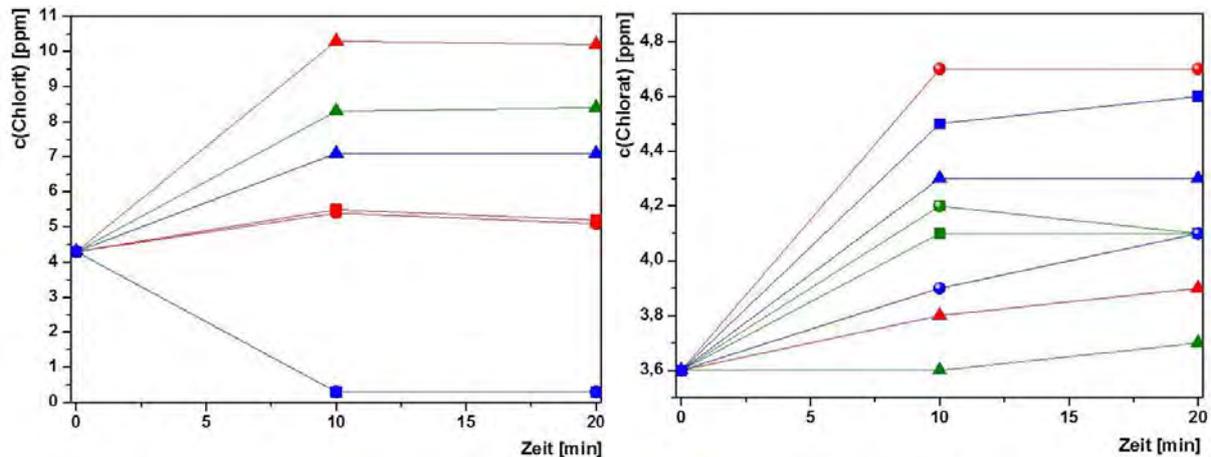


Abb. 30: Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination

Abb. 30 verdeutlicht die Bildung der Nebenprodukte Chlorit (links) und Chlorat (rechts) in den zum Einsatz kommenden Chlordioxid-Anwendungslösungen. Bei der Matrix Vollbier hell konnte über alle Stufenkombinationen der Faktoren pH-Wert und Temperatur ein Anstieg der Chloritkonzentration ermittelt werden, wobei Selbige im Wesentlichen bis zu $t = 10$ Minuten eintrat. Bei den Matrices Apfelsaft und Orangenlimonade wurde bei den Stufenkombinationen pH-Wert 4 und 20 sowie 40°C eine Abnahme der Chloritkonzentration ermittelt. Lediglich bei pH-Wert 9 und 40°C konnte ein Anstieg des zuvor genannten Desinfektionsnebenprodukts quantifiziert werden. Eine Zunahme der Chloratkonzentration wurde bei allen Matrices in den korrespondierenden Anwendungslösungen festgestellt.

Auf der Basis der Chlorstoffmenge pro Liter Chlordioxid-Anwendungslösung erfolgt in Abb. 31 die Gegenüberstellung des gezehrten Chlordioxids sowie ggf. des gezehrten Chlorits (organische Matrices = Apfelsaft, Organenlimonade; bei pH-Wert = 4 und $T = 20$ und 40°C) und der quantifizierten Nebenprodukte Chlorit und Chlorat zum Ende

des Reaktionszeitraums. Die Ergebnisse der assoziierten Stoffmengenbilanzierung sind in Tab. 15 des Anhangs zusammenfassend hinterlegt.

Tab. 15: Bilanzierung des Chlors in 1 L Chlordioxid-Anwendungslösung nach Zehrung durch variierende Produktkontaminationen

Hintergrundmatrix	Chlorstoffmengen	pH 4; 20°C	pH 4; 40°C	pH 9; 40°C
Vollbier hell	n(Cl) gezehrt als ClO ₂ [mmol]	0,076	0,077	0,077
	n(Cl) als Chlorit [mmol]	0,006 _{gebildet}	0,007 _{gebildet}	0,046 _{gebildet}
	n(Cl) als Chlorat [mmol]	0,006 _{gebildet}	0,003 _{gebildet}	0,002 _{gebildet}
Apfelsaft	n(Cl) gezehrt als ClO ₂ [mmol]	0,055	0,061	0,077
	n(Cl) als Chlorit [mmol]	0,031 _{gezehrt}	0,031 _{gezehrt}	0,032 _{gebildet}
	n(Cl) als Chlorat [mmol]	0,003 _{gebildet}	0,003 _{gebildet}	0,001 _{gebildet}
Orangenlimonade	n(Cl) gezehrt als ClO ₂ [mmol]	0,037	0,038	0,058
	n(Cl) als Chlorit [mmol]	0,031 _{gezehrt}	0,031 _{gezehrt}	0,030 _{gebildet}
	n(Cl) als Chlorat [mmol]	0,003 _{gebildet}	0,005 _{gebildet}	0,004 _{gebildet}

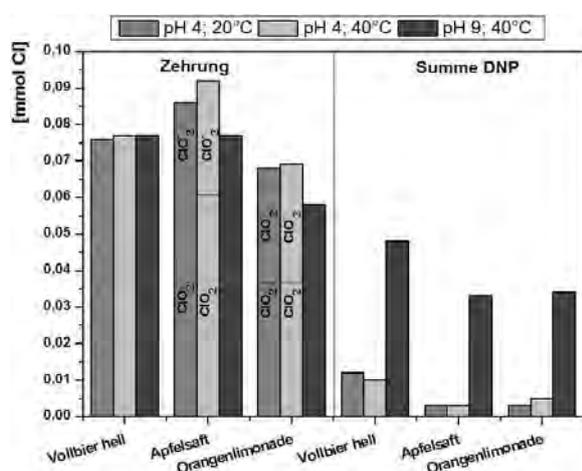


Abb. 31: Bilanzierung und Gegenüberstellung der ClO₂-Zehrung und der Summe gebildeter DNP als mmol (Cl) in Chlordioxid-Anwendungslösungen mit variierender Produktkontamination

Im Hinblick auf die Ausgeglichenheit der Chlor-Stoffmengenbilanz innerhalb der einzelnen Reaktionsansätze ergeben sich zwischen den gezehrten Chlorspezies (Chlordioxid und in Abhängigkeit der Stufenkombinationen der Faktoren pH-Wert und Temperatur bei den organischen Matrices Apfelsaft und Orangenlimonade Chlorit betreffend) und den zum Ende des Reaktionszeitraums quantifizierten Desinfektionsnebenprodukten (DNP) signifikante, nicht plausible Abweichungen.

Lediglich bei den Ansätzen mit den Stufenkombinationen pH-Wert 9 und 40°C wurden 43 bis 62 % (n/n) des gezehrten Chlors überwiegend in Form von Chlorit ermittelt.

Entsprechend F. 10 ist die Nebenproduktbildung in wässrig formulierten Chlordioxidlösungen sehr komplex. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen ist Chlorid neben Chlorit und Chlorat ein weiteres Nebenprodukt, das jedoch innerhalb der vorliegenden Versuchsreihe nicht quantifiziert wurde. Des Weiteren wäre

rückblickend betrachtet eine qualitative und quantitative Bestimmung der verwendeten Produktkontaminationen im Hinblick auf spezifische, oxidierbare Reaktionspartner des Chlordioxids zielführend gewesen.

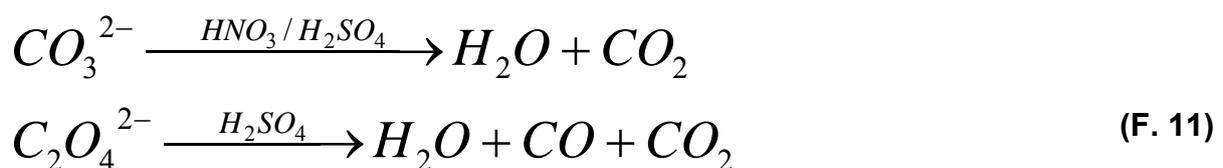
Die Komplexität der Nebenproduktbildung in Chlordioxid-Anwendungslösungen wurde bei der Antragsstellung und diesbezüglich in der zeitlichen und personellen Gestaltung des assoziierten Arbeitspakts unterschätzt, sodass den zuvor beschriebenen Sachverhalt klärende, weiterführende Arbeitsschritte innerhalb des Projekts nicht realisiert werden konnten. Selbige sollen ergänzend in einem bereits beantragten und ggf. zur Umsetzung kommenden Folgeprojekt realisiert werden.

4.4. Reinigungswirkung *

Im Bereich der automatisierten CIP-/SIP-Prozesse gibt es innerhalb der Brau- und Getränkeindustrie verschiedene Strategien Teilaufgaben der Reinigung mit Desinfektionsmaßnahmen zu kombinieren. Dabei wird zum einen der Ansatz verfolgt Reinigungsmedien durch Zugabe einer desinfizierend wirkenden Komponente zu modifizieren. Beispielhaft sind hier im Bereich der Fülleraußenreinigung alkalische Schäume, die mit Aktivchlor kombiniert werden, zu nennen.

Andererseits nutzt man in Abhängigkeit der zu erwartenden Verschmutzung für die saure Reinigung und die sich daran anschließende Desinfektion ein einziges Medium, z.B. Peroxyessigsäure, um die zuvor genannten Teilaufgaben in Form eines Prozessschrittes auszuführen.

Ziel der sauren Reinigung ist die Entfernung von Ablagerungen, die im Bereich der Brauindustrie zumeist auf Ausfällungen assoziiert mit Calcium (CaSO_4 , CaCO_3 , CaC_2O_4) beruhen. Der grundlegende Chemismus der sauren Reinigung beruht auf dem in Lösung Bringen der Karbonate und Oxalate. Dafür eignen sich besonders Mineralsäuren wie HNO_3 und H_2SO_4 , die entsprechend des niedrigeren pK_s -Werts die zur Kohlen- und Oxalsäure korrespondierenden Anionen aus ihren Salzen verdrängen und zu Wasser, CO und CO_2 zersetzen (s. F.11).



Die Aufgabenstellung der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen bestand in der Bewertung der Applizierbarkeit von ECA-Anolyt für die saure Reinigung im Vergleich mit Peroxyessigsäure und am Markt verfügbaren sauren Industriereinigern auf der Basis von Mineralsäuren.

Zu Beginn der Untersuchungen lag der Fokus der Arbeiten auf der Methodenentwicklung zur Herstellung einer reproduzierbaren anorganischen Standardverschmutzung. Selbige sollte die Komponenten Calciumsulfat (CaSO_4), Calciumkarbonat (CaCO_3) und Calciumoxalat (CaC_2O_4) enthalten, reproduzierbar auf definiert vorbehandelte, metallische Prüfkörper aufgebracht werden können und gegenüber einer mechanischen Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm eine ausreichende Persistenz aufweisen.

Für das Aufbringen des Rieselfilms wurde ein Laborteststand konzipiert, in dem Prüfkörperoberflächen mittels Tauchpumpe und einem Flachstrahldüsenpaar mit in einem Vorlagegefäß befindlichen flüssigen Medien beaufschlagt werden (s. Abb. 88, links).

Die verwendeten Prüfkörper sind Edelstahlplättchen des Werkstoffs 1.4301 mit der Bemaßung 40 mm x 20 mm x 2 mm und gereinigter sowie entfetteter Oberfläche.

Für die anorganische Standardverschmutzung werden die Komponenten Calciumsulfat (CaSO_4), Calciumkarbonat (CaCO_3) und Calciumoxalat (CaC_2O_4) mit definierten Gewichtsprozenten in Standardhartwasser ausgemischt und unter Anwendung einer Schablone auf die Prüfkörper aufgetragen (s. Abb. 88, Mitte).

Nach Antrocknung wird die Schablone entfernt und die mit der Verschmutzung versehenen Prüfkörper bei $T = 40^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz endgetrocknet (s. Anhang Abb. 88, rechts).

Abb. 89 des Anhangs verdeutlicht die Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit (links) sowie zur Persistenz bei mechanischer Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm (rechts) von zwei ausgewählten Mischungsverhältnissen der obenstehenden Komponenten. Anhand der assoziierten Ergebnisse zur statistischen Auswertung der Messreihen auf Ausreißer und Normalverteilung (s. Anhang, Tab. 37) ist die Mittelwertbildung in beiden Fällen zulässig.

Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, zeigen beide gewichtsprozentualen CaSO_4 / CaCO_3 / CaC_2O_4 -Mischungsverhältnisse vergleichbare Ergebnisse im Hinblick auf

Reproduzierbarkeit und Persistenz bei einer Schichtdicke der anorganischen Standardverschmutzung von 1 Millimeter. Auf Grund einer besseren Praktikabilität des Mischungsverhältnisses 70 zu 25 zu 5 bei der Homogenisierung, der Verteilung auf der Prüfkörperoberfläche und der Antrocknung wurde Selbiges für die weiterführenden Versuchsreihen ausgewählt.

Innerhalb des nächsten Untersuchungsschrittes erfolgte einleitend ein Scale up der Prüfkörperbemaßung sowie der mit der ausgewählten Standardverschmutzung beaufschlagten Oberfläche (s. Anhang, Abb. 90). Demnach war auf Grund der veränderten Dimensionierungen eine erneute Bewertung der Reproduzierbarkeit der Verschmutzung erforderlich (s. Anhang, Abb. 91, links und Abb: 92, links), wobei die assoziierten Ergebnisse zur statistischen Auswertung der Messreihen auf Ausreißer und Normalverteilung eine Mittelwertbildung zuließen.

Entsprechend den vorliegenden Ergebnissen, führt die Vergrößerung der Auftragsfläche zu einer deutlichen Spannweitzunahme bei den Einzelergebnissen. Demnach wurden für die Versuche zur Modellierung der Reinigungswirkung der sauren Industriereiniger sowie für die Versuche zur Gegenüberstellung der Reinigungswirkung von Peroxyessigsäure und leicht saurem ECA-Anolyt nur Prüfkörper eingesetzt, deren beaufschlagte Verschmutzung innerhalb der Box Plots, d.h. zwischen 25%- und 75%-Quartil lagen.

Anschließend erfolgte die Modellierung der Reinigungswirkung von zwei sauren Industriereinigern auf der Basis von Phosphor- und/ oder Salpetersäure unter der Prämisse der Darstellbarkeit des Einflusses der Faktoren Zeit und Anwendungskonzentration bei Verwendung der realisierten anorganischen Standardverschmutzung (s. Anhang, Abb. 91, rechts und Abb: 92, rechts). Als Zielgröße wird der massenprozentuale Gewichtsverlust nach der Reinigung dargestellt.

Tab. 38 und Tab. 39 des Anhangs geben eine Übersicht zu den Matrizen sowie den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche der realisierten zentral zusammengesetzten Versuchspläne.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der gewählte Versuchsaufbau geeignet ist, die chemische Wirkung der zum Einsatz kommenden Industriereiniger gegenüber der gewählten Standardverschmutzung in Abhängigkeit der Faktoren Zeit und Konzentration, sowie die Wechselwirkung beider Faktoren abzubilden.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde der gewählte Versuchsaufbau abschließend für die vergleichenden Untersuchungen zur Bewertung der sauren Reinigungswirkung von ECA-Anolyt und Peroxyessigsäure eingesetzt. Dazu wurden mehrere Messreihen durchgeführt, deren Stichprobenumfang sowie statistische Bewertung der Einzelergebnisse im Hinblick auf Normalverteilung in Tab. 40 hinterlegt sind. Innerhalb der einzelnen Messreihen kamen ein konfektionierter Industriereiniger auf Basis von Salpetersäure sowie Peroxyessigsäure in den Konzentrationen 0,5 bzw. 1,5 % (v/v) und Desinfektionsmedium 1 mit 10 mg FAC/ L und mit Salzsäure auf pH 6,0 eingestellt zum Einsatz. Die Anwendungstemperatur betrug 15 °C, die Anwendungsdauer 5, 10 und 20 Minuten.

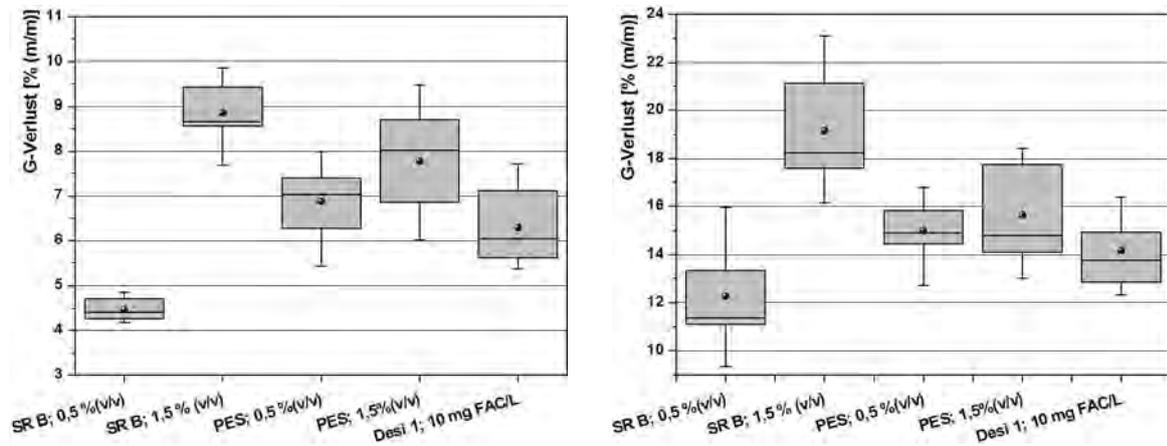


Abb. 32: Ergebnisse zur Untersuchung der sauren Reinigungswirkung von Peroxyessigsäure (PES) und ECA-Anolyt (Desinfektionsmedium 1) im Vergleich zu einem konfektionierten Industriereiniger auf Basis von HNO_3 (SR B) gegenüber einer anorganischen Standardverschmutzung bei $T = 15^\circ\text{C}$ für 5 min (links) und 10 min (rechts) mit $n = 12$; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median

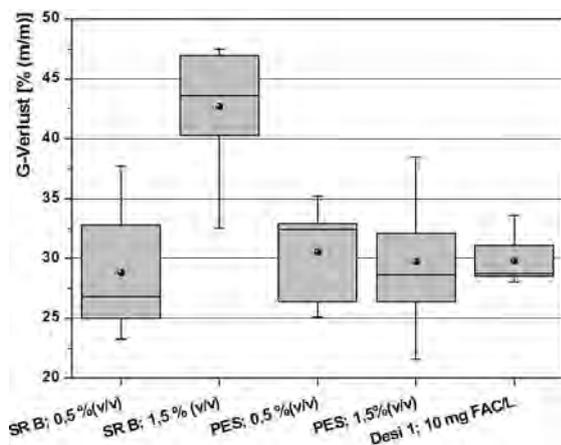


Abb. 33: Ergebnisse zur Untersuchung der sauren Reinigungswirkung von Peroxyessigsäure (PES) und ECA-Anolyt (Desinfektionsmedium 1) im Vergleich zu einem konfektionierten Industriereiniger auf Basis von HNO_3 (SR B) gegenüber einer anorganischen Standardverschmutzung bei $T = 15^\circ\text{C}$ für 20 min mit $n = 12$; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median

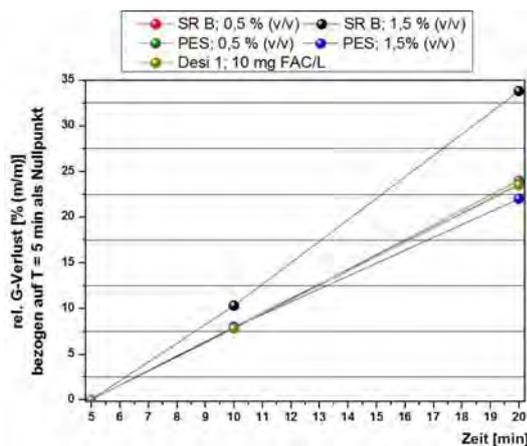


Abb. 34: Darstellung der relativen, massenprozentualen Gewichtsverluste in Abhängigkeit der Zeit mit $t = 5$ min als 0-Wert

Die Messreihen zeigen zusammenfassend, dass bei dem gewählten Versuchsaufbau für alle zum Einsatz kommenden Medien eine Verlängerung der Anwendungsdauer eine Zunahme des massenprozentualen Gewichtsverlusts auf Grund einer erhöhten mechanischen Beanspruchung bewirkt (s. Abb. 32 und Abb. 33).

Die Erhöhung der Anwendungskonzentration bewirkt lediglich bei dem sauren Industriereiniger eine Zunahme des Gewichtsverlusts, sodass eine tatsächliche chemische Wirkung nachweisbar ist. Für Peroxyessigsäure ist die Erhöhung der Anwendungskonzentration wirkungslos. Über alle Anwendungszeiträume liegt der Gewichtsverlust bei Anwendung des sauren ECA-Anolyts, dessen FAC bei pH 6,0 überwiegend in Form der hypochlorigen Säure vorliegt, auf vergleichbarem Niveau zur Peroxyessigsäure (s. Abb. 34). Damit bestätigt sich, dass Peroxyessig- und hypochlorige Säure auf Grund ihrer höheren pKs-Werte im Vergleich zu Kohlen- und Oxalsäure deren Anionen nicht aus assoziierten Salzen verdrängen und in Lösung bringen. Somit ist zu erwarten, dass die Zugabe von ECA-Anolyt in einem Wasser-basierten Rieselfilm keine Verbesserung des Löseverhaltens von Calciumkarbonat und -oxalat bewirkt.

4.5. Korrosivität**

In diesem Teil des Abschlussberichts erfolgt eine Beschreibung und Bewertung der Korrosivität der vor Ort erzeugten, Chlor-basierten Desinfektionsmedien (ECA-Anolyt und Chlordioxid) bei nichtrostenden Stählen in Abhängigkeit der nachstehenden Einflussgrößen:

- a) FAC- & Cl⁻-Konzentration
- b) pH-Wert & Temperatur
- c) Einwirkdauer

Um die verschiedenen Werkstoff–Medien–Paarungen bezüglich ihrer Korrosivität einordnen zu können, werden, neben den üblichen Untersuchungen von Abtrageraten durch klassische Auslagerungsversuche, auch außenstromlose Potentialmessungen (Freies Korrosionspotential) sowie potentiodynamische Messungen herangezogen. Hierbei sollen möglichst praxisnahe Ergebnisse erzielt werden. Daher werden die Desinfektionsmittelkonzentrate, ähnlich wie bei den praktischen Anwendern dieser Medien, ausgemischt, indem eine vorgegebene FAC-Konzentration eingestellt wird. Die Chloridkonzentration im ausgemischten Desinfektionsmedium ergibt sich dann aus dem Mischungsverhältnis von Konzentrat zu verwendetem Wasser.

Die elektrochemischen Untersuchungen werden bei verschiedenen FAC–Konzentrationen durchgeführt, wobei die FAC–Konzentrationen der Prüflösungen, bis auf wenige Ausnahmen, so gewählt werden, wie sie auch unter realen Bedingungen in den Anlagen der Brau- und Getränkeindustrie zum Einsatz kommen oder durch zum Beispiel Mischfehler oder Aufkonzentrationseffekte entstehen.

Üblicherweise liegen diese FAC-Einsatzkonzentrationen zwischen 5 und 10 mg/L. Der Extremfall wird mit einem Wert von 30 mg/L angenommen. Daher werden für die erste Charakterisierung der Desinfektionsmedien die folgenden 4 FAC–Konzentrationen festgelegt. 5 mg/L und 10 mg/L, diese Konzentrationen werden als übliche, Einsatzkonzentrationen angesehen. 20 mg/L als leicht erhöhte Konzentration und 30 mg/L als deutlich erhöhte Konzentration, die nur im Extremfall auftreten kann. Somit können die Desinfektionsmedien bei den üblichen FAC–Einsatzkonzentrationen direkt miteinander verglichen werden.

Die Versuchsreihen mit dem Desinfektionsmedium Chlordioxid finden unter ähnlich praxisnahen Bedingungen statt. Das Konzentrat des Desinfektionsmediums wird so

ausgemischt, dass sich auch hierbei Konzentrationen von 5 mg/L bis 30 mg/L ergeben.

Im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens kommen Versuchsreihen mit angepassten FAC-Konzentrationen hinzu. Allerdings liegen auch hier die FAC-Konzentrationen überwiegend in einem praxisnahen Bereich. Zusätzlich werden nun die Chloridkonzentrationen eingestellt und angeglichen. Somit können Desinfektionsmedien mit definierten FAC- und Chloridkonzentrationen hergestellt werden, wodurch der Einfluss beider Parameter dargestellt werden kann.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoff-Medien-Paarungen zu untersuchen werden Versuche in Desinfektionsmedien mit variierenden pH-Werten durchgeführt. Die pH-Werte werden auf pH 4, 6,5 und 9 eingestellt.

Weiterhin werden Werkstoffe untersucht, die vorab in separaten Versuchsreihen eine künstliche Alterung erfahren. Diese Vorbeanspruchung der Werkstoffe findet in Form von zahlreichen, simulierten Reinigungs- und Desinfektionszyklen statt.

4.5.1. Auslagerungsversuche

Die Auslagerungsversuche werden parallel zu den elektrochemischen Polarisationsversuchen durchgeführt. Sie dienen vorab der Charakterisierung der Korrosivität der verschiedenen Desinfektionsmedien unter stromlosen Bedingungen. Mit ihrer Hilfe kann eine Aussage über das Verhalten der verschiedenen Werkstoff-Medien-Paarungen getroffen werden.

Die Auslagerungsversuche finden in allen vier ECA-Anolyten mit einer FAC-Konzentration von 30mg/L, ausgemischt mit Standardhartwasser, am niedrig legiertesten Werkstoff (1.4301) statt.

In dieser Kombination ist das Korrosionsrisiko am größten. Weitere Auslagerungen mit geringeren FAC-Konzentrationen werden nicht durchgeführt.

Um eine Fehlinterpretation der Ergebnisse auszuschließen, werden die Versuche nach Abschluss der Auslagerungsversuche und Auswertung der Ergebnisse mit dem nächst höherlegierten Werkstoff (1.4404) und dem aggressivsten Desinfektionsmedium ebenfalls bei 30 mg/L FAC wiederholt.

Tab. 16 zeigt die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in Desinfektionsmedium 3. Diese Ergebnisse stehen beispielhaft für die Ergebnisse aller Auslagerungsversuche.

Die errechneten Masseverluste aller Werkstoff–Medien–Paarungen sind weitestgehend gleich gering, wobei die Masseverluste in Desinfektionsmedium 3 am größten sind.

Tab. 16: Massen und korrespondierender Masseverlust der in Desinfektionsmedium 3 ausgelagerten Prüfkörper vor und nach der Auslagerung

Proben-Nr.	Position	Prüfkörpermasse [g]		Masseverlust [g]
		Anfang	Ende	
1	Lösung	14,44	14,43	0,01
2	Lösung	14,57	14,56	0,01
3	Lösung	14,39	14,39	0,00
4	Phasengrenze	14,47	14,47	0,00
5	Phasengrenze	14,74	14,74	0,00
6	Phasengrenze	14,25	14,25	0,00
7	Gasraum	14,57	14,55	0,02
8	Gasraum	14,55	14,52	0,03
9	Gasraum	14,21	14,15	0,06

Die ersten beiden Spalten der Tabelle geben an, in welcher der drei Zonen sich die jeweiligen Prüfkörper während der Auslagerungsversuche befinden. Die beiden Spalten in der Tabellenmitte geben die Massen der Prüfkörper vor und nach der Auslagerung wieder und stellen diese gegenüber. In der letzten Spalte sind die sich daraus ergebenden Masseverluste abzulesen.

Es ist zu sehen, dass der Masseverlust im Bereich des Gasraumes am größten ist. Eine Ursache hierfür könnten die bereits erwähnten Aufkonzentrationseffekte sein. Allerdings sind selbst hier die Massen vor und nach der Auslagerung annähernd gleich. Anhand der errechneten Masseverluste lassen sich dem zur Folge keine großflächigen Korrosionserscheinungen nachweisen.

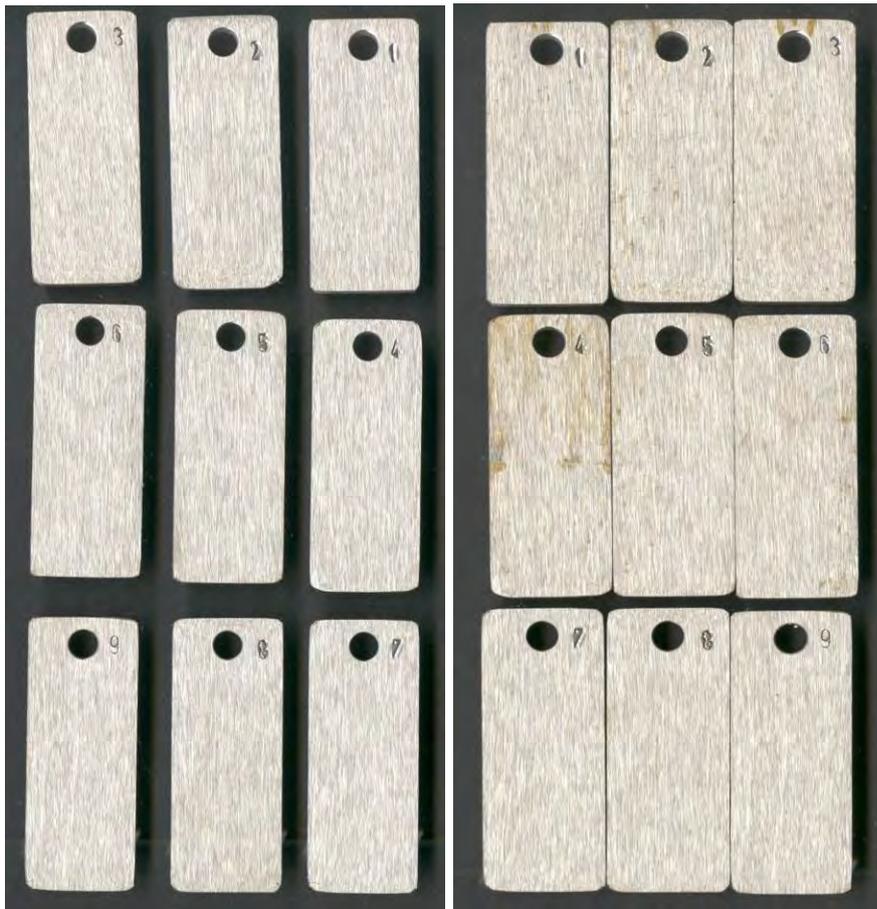


Abb. 35: Erscheinungsbild der Prüfkörper vor (links) und nach (rechts) den Auslagerungsversuchen (obere Reihe: Flüssigphase, mittlere Reihe: Phasengrenze, untere Reihe: Gasphase)

Die Gegenüberstellung der Prüfkörper in Abb. 35 spiegelt beispielhaft das Aussehen der Prüfkörper vor und nach der Auslagerung wieder.

Bei den komplett eingetauchten Prüfkörpern (obere Reihe) kommt es im Bereich des Loches zu leichten Korrosionserscheinungen. Diese Erscheinungen sind dadurch begründet, dass es in diesem Bereich zwischen Prüfkörper und Prüfkörperaufhängung zu leichter Spaltkorrosion kommt. Zum Aufhängen der Prüfkörper im Auslagerungsgefäß werden Selbige durch das Loch mit einem PTFE-Faden umwickelt und dann an einem Haken am Stopfen im Deckel des Gefäßes aufgehängt. Wenn die Schnur eng anliegt, entsteht ein Spalt in dem es zu Spaltkorrosion kommen kann (s. Abb. 36).

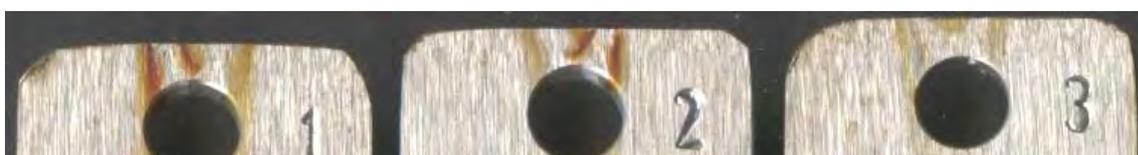


Abb. 36: Detailansicht der Spaltkorrosion im Bereich der Aufhängung



Abb. 37: Korrosion im Bereich der Dreiphasengrenze



Abb. 38: Detailansicht der Prüfkörper aus dem Gasraum

An der Phasengrenze (s. Abb. 37) kommt es durch das Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff im Elektrolyten zu einem erhöhten korrosiven Angriff.

Die im Gasraum aufgehängten Prüfkörper (s. Abb. 38) zeigen nach den Auslagerungen, trotz des größten Masseverlustes, die wenigsten Korrosionserscheinungen. Es sind vereinzelte, kaum sichtbare, rotbraune Korrosionsprodukte zu erkennen. Lochkorrosion oder Muldenkorrosion sind mit dem bloßen Auge nicht sichtbar.

In allen drei Zonen kommt es zu minimalen, örtlich begrenzten Korrosionserscheinungen. Ein flächenmäßiger korrosiver Abtrag liegt nicht vor.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die ermittelten Masseverluste keine Aussage über die Korrosivität der Desinfektionsmedien zulassen. Ebenso zeigt die visuelle Begutachtung keine auffälligen Korrosionserscheinungen. Bei genauerer Betrachtung unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops zeigen sich jedoch kleine aber tiefe Löcher (s. Abb. 39).

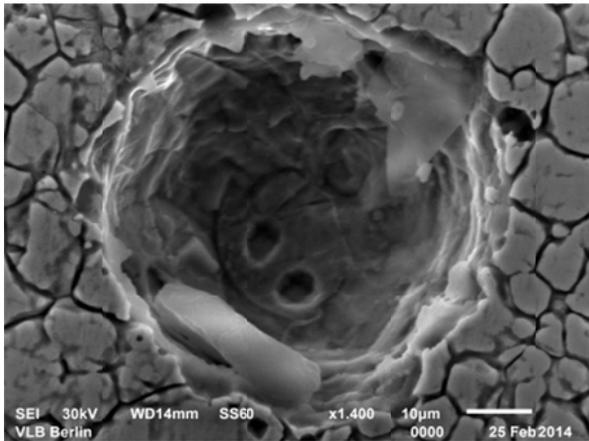


Abb. 39: Lochkorrosion durch die Auslagerungsversuche

Der korrosive Materialumsatz in diesen Löchern ist sehr gering, sodass dessen Bestimmung über Masseverluste kaum möglich ist. Das Verfahren der gravimetrischen Quantifizierung der Werkstoffauflösung in Form des Masseverlustes bzw. in Form von Abtragungsraten ist nicht ausreichend sensitiv, um den Korrosionsgrad objektiv beurteilen zu können.

Insbesondere die Lochkorrosion stellt aufgrund ihrer Unberechenbarkeit eine erhebliche Gefahr für die Anlagenwerkstoffe dar. Flächenkorrosion hingegen könnte bei Entwurf der Anlage durch einen Aufschlag auf die Wandstärken mit berücksichtigt werden. Bilden sich jedoch, wie bei der Lochkorrosion, vereinzelte kleine, aktive Bereiche aus, so kann es an diesen Stellen schnell zu einem erheblichen Materialumsatz kommen, was wiederum nach kurzer Zeit zu Wanddurchbrüchen führen kann. In diesem Fall ist ein Ausfall der Anlage unvermeidbar. Des Weiteren sind solche Löcher und Mulden gegenüber Verunreinigungen und des assoziierten Auftretens mikrobiologischen Wachstums in Form von Biofilmen besonders gefährdet.

Deswegen ist es unbedingt erforderlich an den Werkstoff–Medien–Paarungen weitere Versuche, in Form von elektrochemischen Messungen, durchzuführen, um die Desinfektionsmedien und ihre korrosiven Auswirkungen auf die Werkstoffe genauer beschreiben zu können.

4.5.2. Elektrochemische Messungen

Zusätzlich zu den Auslagerungsversuchen finden elektrochemische Messmethoden Anwendung. Die Messungen dienen der Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe in den verschiedenen Desinfektionsmedien und zum Vergleich der

Korrosionsbeständigkeiten verschiedener Werkstoff–Medien–Kombinationen miteinander. Die elektrochemischen Versuche finden am Werkstoff 1.4301 in verschiedenen Desinfektionsmedien mit variierenden FAC-, Chlordioxid- und Chloridkonzentration statt. Das Aussehen der Prüfkörper nach den Versuchen wird visuell bewertet und dokumentiert.

Wie bereits bei den Auslagerungsversuchen diskutiert, ist es wichtig, für alle Prüfkörper die gleichen Ausgangsbedingungen sicherzustellen und Einflüsse der Oberfläche auszuschließen. Daher werden die Prüfkörper für die elektrochemischen Untersuchungen im Nassschliffverfahren auf einem Tellerschleifer wie folgt vorbereitet:



Abb. 40: Prüfkörper mit geschliffener Oberfläche vor den elektrochemischen Messungen

Als erstes werden die Oberflächen mit einem gröberen Schleifpapier, in der Regel 240er Körnung, so vorgeschliffen, dass sie frei von Ungängen sind und eine glatte Struktur zeigen. Im Anschluss daran werden sie mit dem Endschliff versehen. Hierzu wird ein Schleifpapier mit einer 320er Körnung verwendet. Es wird so lange geschliffen, bis die Oberflächen der Prüfkörper fehlerfrei sind und ein einheitliches Schliffbild zeigen. Die Oberflächen müssen für alle Prüfkörper reproduzierbar sein. Während der einzelnen Schleifschritte (Vor- und Endschliff) werden die Prüfkörper mehrere Male um 90° gedreht, um ein Einlaufen des Schleifpapiers und um ein Ausschleifen tiefer Schleifriefen zu vermeiden. Im Anschluss an den Schleifprozess werden die Prüfkörper im Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol gereinigt und entfettet. Die an der VLB vorbeanspruchten Prüfkörper werden keiner weiteren Vorbereitung unterzogen. Abb. 40 zeigt einen aufbereiteten Prüfkörper vor der elektrochemischen Messung.

4.5.2.1. Charakterisierung der Desinfektionsmedien

4.5.2.1.1. Desinfektionsmedien 3

Für die Charakterisierung des Desinfektionsmediums 3 wird dessen Konzentrat mit Standardhartwasser auf die gewünschte FAC-Konzentration ausgemischt. Je größer der Konzentratanteil, desto höher die FAC-Konzentration. Es wird nur die FAC-Konzentrationen eingestellt. Für den Gehalt an Chlorid ergeben sich für die verschiedenen FAC-Konzentrationen die in der nachstehenden Tab. 17 zusammengefassten Werte.

Tab. 17: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 3

FAC eingestellt auf	Chlorid Gehalt gesamt mit StHW	
30 mg/L	1310	mg/L
20 mg/L	945	mg/L
10 mg/L	580	mg/L
5 mg/L	395	mg/L

Die Ergebnisse der potentiodynamischen Untersuchungen am Werkstoff 1.4301 im Desinfektionsmedium 3 bei verschiedenen FAC-Konzentrationen, sind in Abb. 41 zusammengefasst. Die gezeigten Kurven sind Beispiele aus dem Kurvenpool der jeweiligen Messreihe, welche die Kurvenverläufe dieser Messreihen am besten widerspiegeln. Dabei erkennt man einen markanten Einfluss der FAC-beziehungsweise Chloridkonzentration der Desinfektionsmedien auf das Korrosionsverhalten der Werkstoff-Elektrolyt-Systeme. Die kritischen Lochkorrosionspotentiale bei den verschiedenen FAC-Konzentrationen liegen in einem sehr großen Potentialbereich. Daneben erkennt man am Potentialrücklauf Unterschiede im Repassivierungsverhalten. Wenn nicht explizit erwähnt, ist der Rücklauf stets der obere Teil der Kurve. Die nachstehende Fotodokumentation (s. Abb. 42 und Abb. 43) zeigt beispielhaft das Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen.

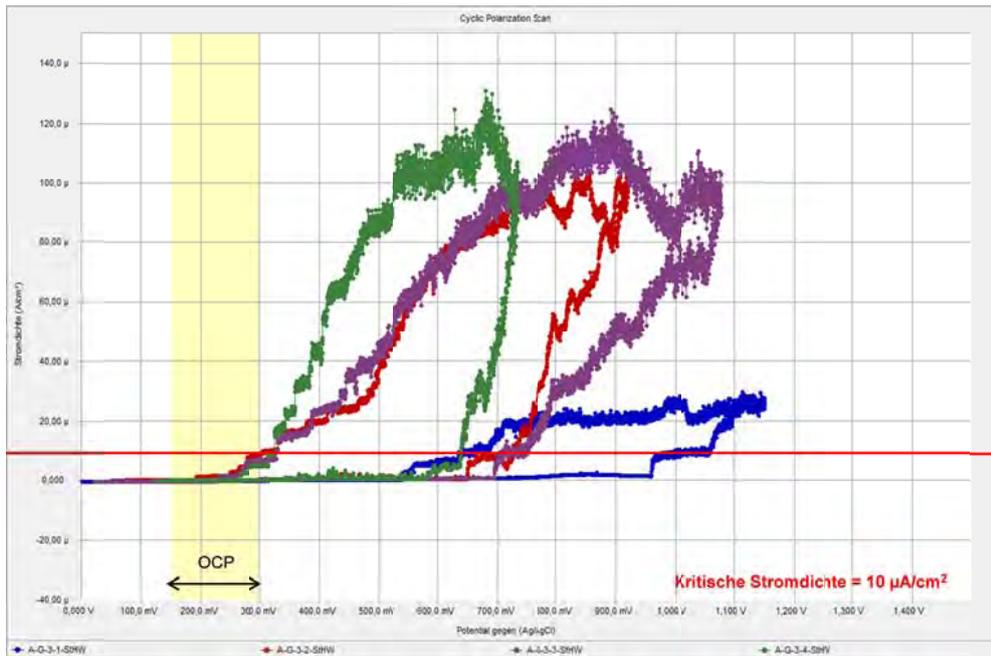


Abb. 41: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 3 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen

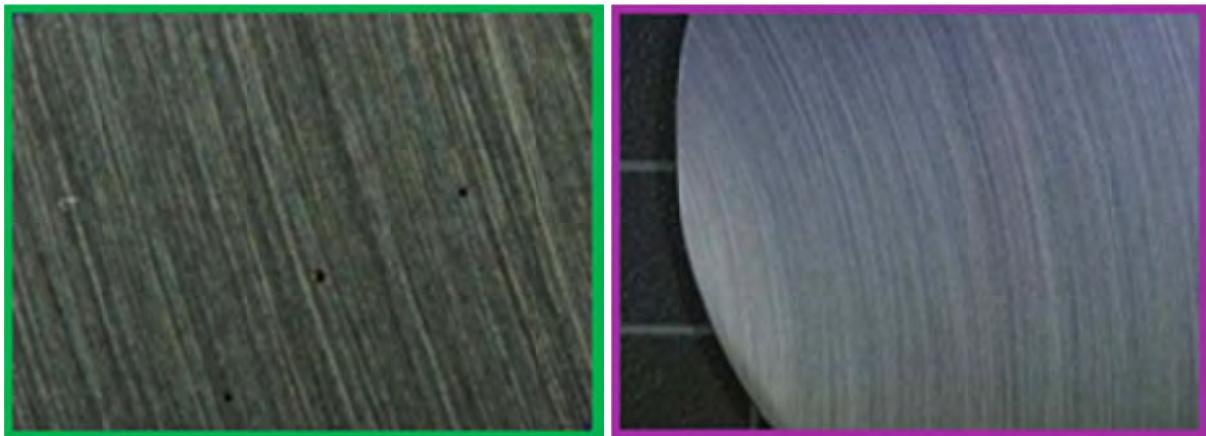


Abb. 42: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 – Teil I

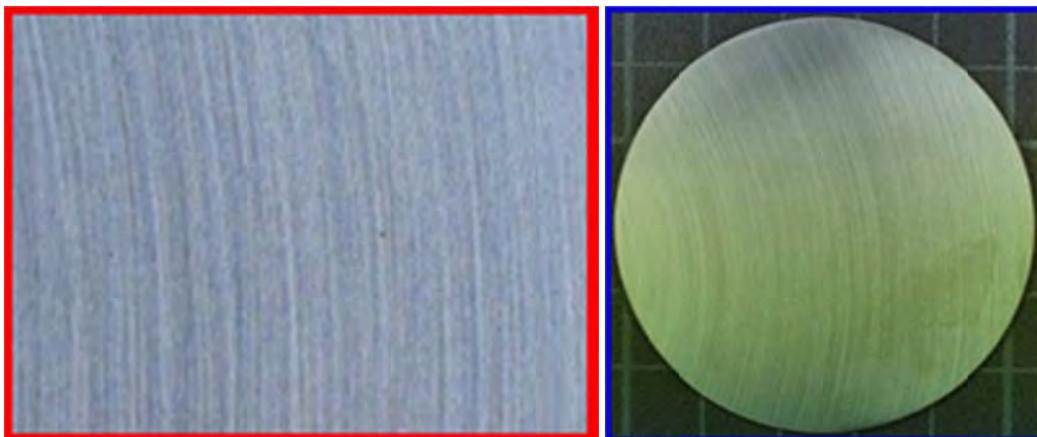


Abb. 43: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 – Teil II

Die grüne Kurve steht für die höchste FAC-Konzentration (30 mg/L). Bei der Polarisation in anodische Richtung überschreitet sie die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beim geringsten anodischen Potential. Das kritische Lochkorrosionspotential dieser Werkstoff-Medien-Kombination liegt bei einem gemittelten Wert von 650 mV. Die maximale Stromdichte beträgt ca. $130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei der Rückpolarisation in kathodische Richtung wird die kritische Stromdichte bei einem Potential von ca. 320 mV unterschritten und somit das Repassivierungspotential erreicht.

Im Vergleich dazu zeigt die blaue Kurve ein anderes Bild. Sie steht für die niedrigste FAC-Konzentration (5 mg/L). Das kritische Lochkorrosionspotential liegt hier mit 1000 mV deutlich positiver als zuvor. Es wird eine deutlich geringere maximale Stromdichte von $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht. Das Repassivierungspotential liegt ebenfalls deutlich positiver. Es stellt sich bei 650 mV ein. Bei diesem Potential sind die Systeme der Messreihe mit 30 mg/L FAC bereits aktiv.

Des Weiteren ist die Fläche unter der Hysterese bei der grünen Kurve deutlich größer als bei der blauen Kurve. Diese Flächen sind ein Maß für den korrosiven Materialumsatz. Je größer die Fläche, desto mehr Material wird umgesetzt. Daraus ergibt sich, dass während der Messungen mit 30 mg/L FAC erkennbar mehr Material umgesetzt wird als bei 5 mg/L FAC. Eine Erhöhung der FAC- bzw. Chloridkonzentration wirkt sich somit negativ auf das Korrosionsverhalten der Systeme aus. Die Kurven der Versuchsreihen mit 10 mg/L und 20 mg/L FAC sind sich sehr ähnlich und liegen, wie zu erwarten, zwischen grün und blau. Der gelb gekennzeichnete Potentialbereich im Diagramm kennzeichnet den Bereich, in dem sich die Ruhepotentiale der vier Versuchsreihen bewegen. Sie liegen zwischen 150 mV und 300 mV, wobei die OCP-Werte mit einem Anstieg der FAC-Konzentration ebenfalls ansteigen. Dadurch verringert sich die Potentialdifferenz zwischen Ruhepotential und kritischem Lochkorrosionspotential beziehungsweise Repassivierungspotential zusätzlich.

Tab. 18: Gemittelte Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 3

Messreihe	FAC in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{krit} in [mV]	E_{rep} in [mV]
A-G-3-1 StHW	5	150	1000	650
A-G-3-2StHW	10	170	700	320
A-G-3-3 StHW	20	240	760	360
A-G-3-4 StHW	30	300	650	320

Die gemittelten Potentiale der vier Versuchsreihen sind in Tab. 18 zusammengefasst. Während jeder der vier Versuchsreihen, 5 mg/L bis 30 mg/L FAC, werden mehrere Einzelmessungen durchgeführt. Die Kurven während der einzelnen Versuchsreihen sind sehr ähnlich, liegen aber nicht exakt übereinander. Die Ergebnisse für OCP, E_{krit} und E_{rep} unterliegen somit einer gewissen Schwankungsbreite. Aus diesen Schwankungen der Messergebnisse ergeben sich für die einzelnen Versuchsreihen Potentialbereiche, in denen die einzelnen Potentiale liegen. Die sich für die vier verschiedenen FAC-Konzentrationen ergebenden Potentialbereiche sind in der folgenden Grafik (s. Abb. 44) dargestellt.

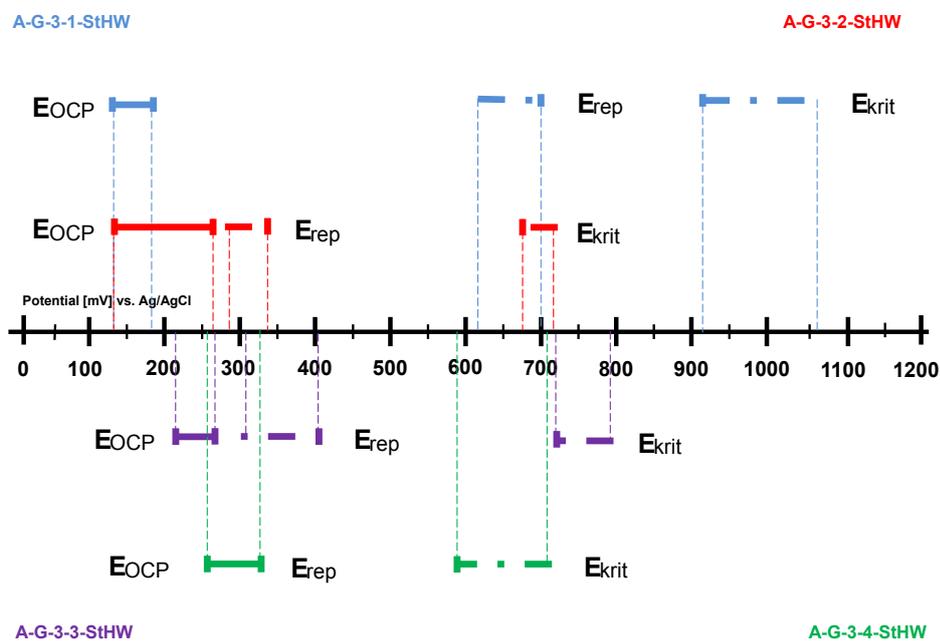


Abb. 44: Darstellung der Potentialbereiche der Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 3

In dieser Grafik sind die Differenzen zwischen den einzelnen Potentialbereiche und die Breite der Potentialbereiche deutlich zu erkennen. Je breiter der Potentialbereich, desto größer die Streuung der Einzelwerte.

Die Ergebnisse der Messreihe mit 5 mg/L FAC sind wiederum in blau dargestellt. Der Ruhepotentialbereich liegt zwischen 135 mV und 185 mV. Der Bereich des kritischen Lochkorrosionspotentials beginnt bei über 900 mV und endet bei ca.1060 mV. Das Repassivierungspotential liegt zwischen 620 mV und 700 mV. Die Potentialdifferenzen zwischen Ruhepotential und kritischem Lochkorrosionspotential beziehungsweise zwischen Ruhepotential und Repassivierungspotential sind sehr groß, was aus korrosionstechnischer Sicht sehr gut ist. Das Ruhepotential muss sehr weit in anodische Richtung verschoben werden, um in den kritischen

Lochkorrosionspotentialbereich zu gelangen und Korrosion auszulösen. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu Korrosion kommt ist sehr gering. Sollte es dennoch geschehen, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass ein solches System wieder repassiviert und sich beruhigt. Sobald das System nach dem Initiieren der Korrosion auf sein Ruhepotential zurückfällt, wird der Repassivierungspotentialbereich weit unterschritten. Das Ruhepotential reicht nicht aus um die Korrosion fortzuführen und die Korrosion kommt zu erliegen.

Im Vergleich dazu zeigen die, in grün dargestellten, Ergebnisse der Versuchsreihe mit 30 mg/L FAC ein anderes Bild. Der Ruhepotentialbereich ist um mehr als 100 mV in anodische Richtung verschoben. Die Potentialdifferenz zwischen OCP und E_{krit} ist, mit ca. 300 mV, deutlich geringer als bei der Versuchsreihe mit 5 mg/L FAC. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu Korrosion kommt ist somit größer. Auffällig ist, dass sich Ruhepotentialbereich und Repassivierungsbereich überschneiden. Diese Überschneidung sagt aus, dass ein solches System, selbst wenn es nach dem Erreichen des kritischen Lochkorrosionspotentials wieder zum Ruhepotential zurückkehrt, gar nicht oder nur sehr schlecht repassiviert. Hat die Korrosion einmal begonnen, reicht das Ruhepotential aus, um die Korrosionsprozesse am Laufen zu halten.

Wie in der zuerst diskutierten Versuchsreihe sind die Versuchsreihen mit 10 mg/L und 20 mg/L FAC sehr ähnlich. Ihre kritischen Lochkorrosionspotentiale sind ca. 400 mV bis 500 mV anodischer als ihre Ruhepotentiale. Die Ruhepotentiale und die Repassivierungspotentiale liegen dicht beieinander aber die Bereiche überschneiden sich nicht.

Zusammengefasst:

Die Versuche mit dem Werkstoff 1.4301 im Desinfektionsmedium 3 haben ergeben, dass das Korrosionsrisiko in den Lösungen mit der höchsten FAC-Konzentrationen (30 mg/L FAC) deutlich größer ist als in den Lösungen mit geringeren FAC-Konzentrationen. Das Korrosionsrisiko der Systeme der Versuchsreihe mit 5 mg/L FAC ist am geringsten.

Mit einer Erhöhung des Konzentrat-Anteils in den Desinfektionslösungen und somit mit einer Erhöhung der FAC-Konzentration vergrößert sich der korrosive Materialumsatz. Die Ruhepotentiale werden in anodische Richtung verschoben. Gleichzeitig werden die kritischen Lochkorrosionspotentiale und die

Repassivierungspotentiale in kathodische Richtung verschoben. Die Potentialdifferenzen zwischen Ruhepotential und kritischem Lochkorrosionspotential beziehungsweise Repassivierungspotential werden kleiner. Das Korrosionsrisiko steigt.

4.5.2.1.2. Desinfektionsmedien 4

Für die Charakterisierung des Desinfektionsmediums 4 wird das Konzentrat mit Standardhartwasser ausgemischt. Je größer der Konzentratanteil, desto höher die FAC-Konzentration. Es wird nur die FAC-Konzentrationen eingestellt. Für den Gehalt an Chlorid ergeben sich für die verschiedenen FAC-Konzentrationen die in der nachfolgenden Tab. 19 zusammengefassten Werte:

Tab. 19: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 4

FAC eingestellt auf	Chlorid Gehalt gesamt mit StHW	
30 mg/L	203	mg/L
20 mg/L	207	mg/L
10 mg/L	210	mg/L
5 mg/L	212	mg/L

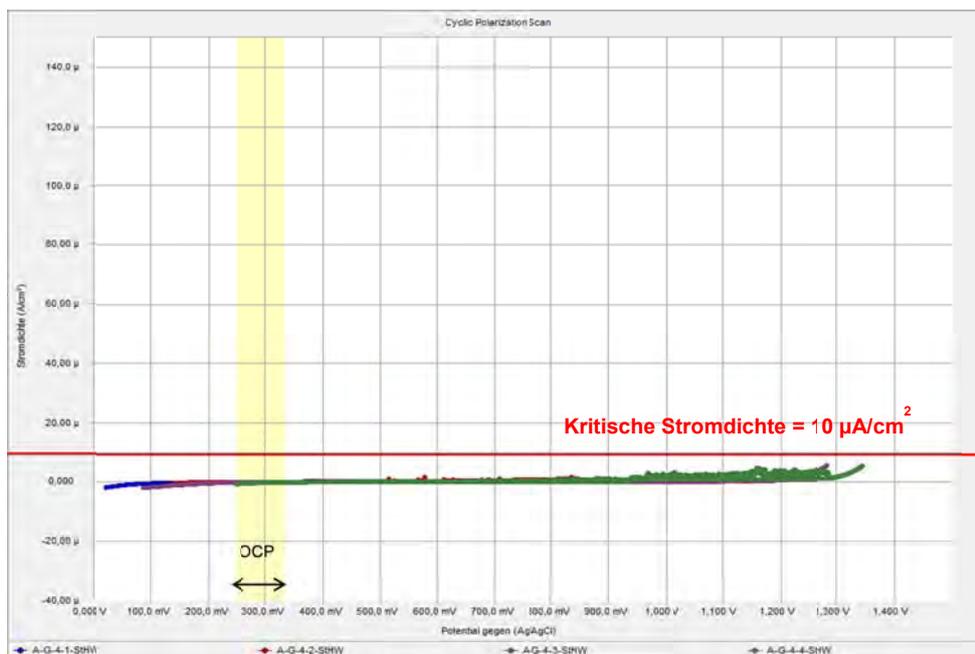


Abb. 45: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen

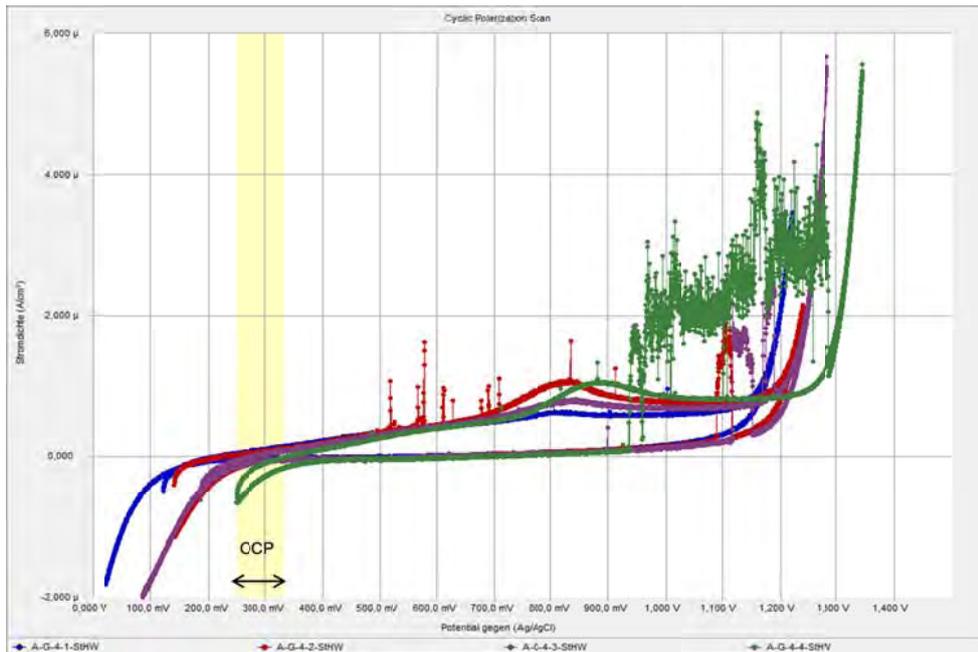


Abb. 46 Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen (Vergrößerung der Auflösung)

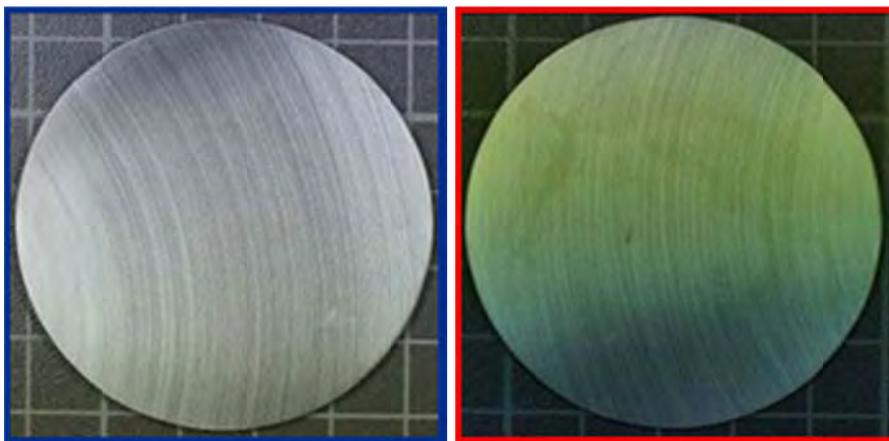


Abb. 47: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 – Teil I

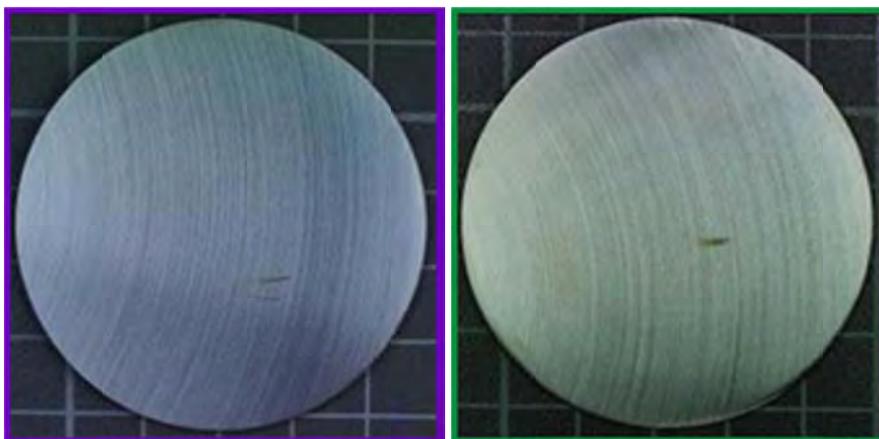


Abb. 48: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 – Teil I

Die Ergebnisse der Stromdichte–Potential–Messungen am Werkstoff 1.4301 im Desinfektionsmedium 4 mit den unterschiedlichen FAC–Konzentrationen sind in den Abb. 45 und Abb. 46 zusammengefasst.

Die gezeigten Kurven sind Beispiele aus dem Kurvenpool der jeweiligen Messreihe, die die Kurvenverläufe dieser Messreihen am besten widerspiegeln. Dabei erkennt man keinen Einfluss der FAC– beziehungsweise Chloridkonzentration der Desinfektionsmedien auf das Korrosionsverhalten der Systeme.

Die Abb. 47 und Abb. 48 zeigen die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen.

Die grüne Kurve steht für eine hohe FAC–Konzentration (30 mg/L). Sie verläuft sehr flach. Die blaue Kurve verläuft ebenso sehr flach. Sie steht für eine niedrige FAC–Konzentration (5 mg/L). In beiden Abbildungen unterscheiden sich die Kurvenverläufe bei allen vier FAC–Konzentrationen kaum voneinander. Keine der Kurven überschreitet die kritische Stromdichte, weder bei der Polarisation in anodische, noch in kathodische Richtung. Somit ergeben sich weder kritische Lochkorrosionspotentiale noch Repassivierungspotentiale, was aus korrosionstechnischer Sicht optimal ist.

Die korrosive Beanspruchung der Werkstoffe durch die Anwendungslösungen des Desinfektionsmediums 4 ist vergleichsweise gering. Der leichte Anstieg der Stromdichte im Bereich oberhalb von 1100 bis 1200 mV wird durch die Wasserzersetzung ab diesem Potential hervorgerufen.

Die gelb gekennzeichneten Potentialbereiche geben den Bereich an, in welchem sich die Ruhepotentiale der vier Versuchsreihen bewegen. Sie liegen zwischen 240 und 290 mV, wobei die OCP–Werte mit einem Anstieg der FAC–Konzentration ein wenig anodischer werden.

Die Potentiale der vier Messreihen sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 20 Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 4

Messreihe	FAC in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{krit} in [mV]	E_{rep} in [mV]
A-G-4-1 StHW	5	240	-	-
A-G-4-2 StHW	10	270	-	-
A-G-4-3 StHW	20	290	-	-
A-G-4-4 StHW	30	320	-	-

4.5.2.1.3. Desinfektionsmedien 1

Für die Charakterisierung des Desinfektionsmediums 1 wird das Konzentrat mit Standardhartwasser ausgemischt. Je größer der Konzentratanteil, desto höher die FAC-Konzentration. Es wird nur die FAC-Konzentrationen eingestellt. Für den Gehalt an Chlorid ergeben sich für die verschiedenen FAC-Konzentrationen die in der nachfolgenden Tab. 21 zusammengefassten Werte:

Tab. 21: Konzentration von Freiem Chlor und Chlorid der Anwendungslösungen von Desinfektionsmedium 1

FAC eingestellt auf	Chlorid Gehalt gesamt mit StHW	
30 mg/L	215	mg/L
20 mg/L	215	mg/L
10 mg/L	214	mg/L
5 mg/L	213	mg/L

In Abb. 49 und Abb. 50 sind die Ergebnisse der Ruhepotentialmessungen und der Stromdichte-Potential-Messungen am Werkstoff 1.4301 in Desinfektionsmedium 1, bei allen vier FAC-Konzentrationen beispielhaft dargestellt. Dabei erkennt man keinen Einfluss der FAC- beziehungsweise Chloridkonzentration des Desinfektionsmediums auf das Korrosionsverhalten der Systeme.

Die Kurvenverläufe sind sich bei allen vier FAC-Konzentrationen sehr ähnlich. Sie lassen keine Unterscheidung der einzelnen Versuchsreihen zu. Keine der Kurven überschreitet die kritische Stromdichte. Somit ergeben sich weder kritischen Lochkorrosionspotentiale noch Repassivierungspotentiale.

Die korrosive Beanspruchung der Systeme dieser Versuchsreihen ist sehr gering. Der leichte Anstieg der Stromdichte im Bereich oberhalb von 1100 mV wird durch die Wasserzersetzung ab diesem Potential begründet.

Die Ruhepotentiale aller Versuchsreihen befinden sich in den gelb gekennzeichneten Bereichen. Sie bewegen sich zwischen 200 und 230 mV. Es ist ein leichter Potentialanstieg in Abhängigkeit der FAC-Konzentration zu erkennen.

Die Abb. 51 und Abb. 52 zeigen die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen.

Die Potentiale der vier Messreihen sind in Tab. 22 dargestellt.

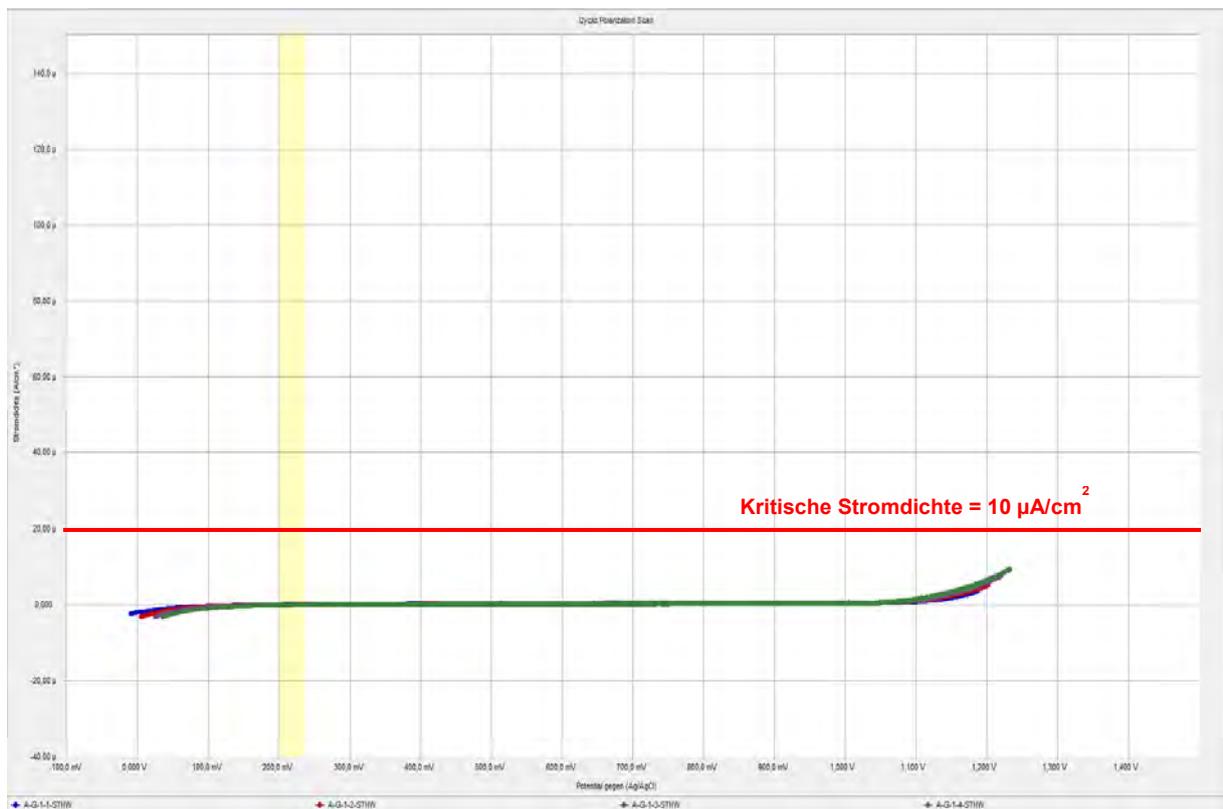


Abb. 49: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 1 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen

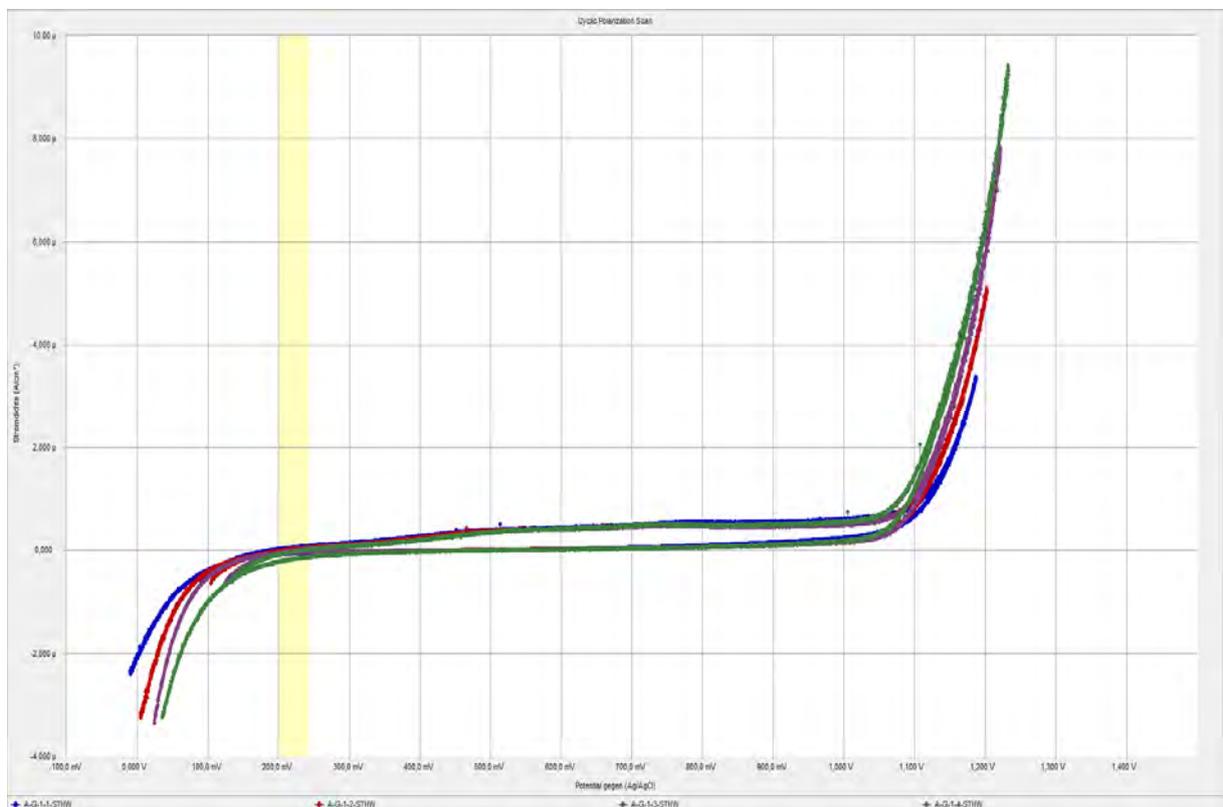


Abb. 50: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 1 mit vier verschiedenen FAC-Konzentrationen (Vergrößerung der Auflösung)

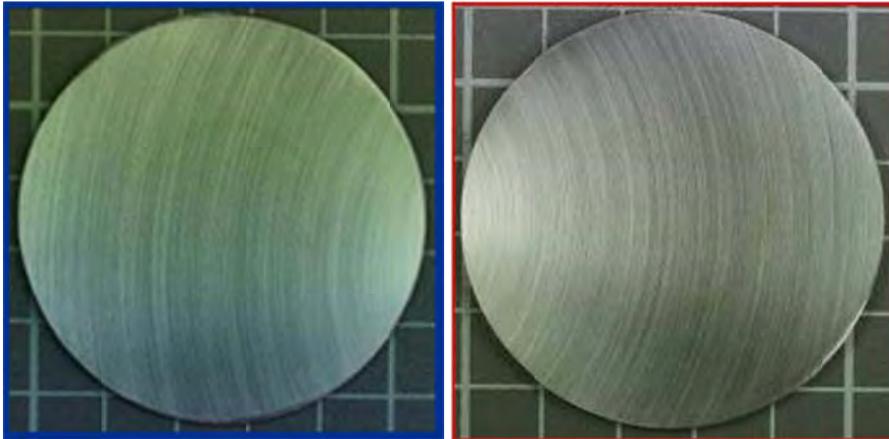


Abb. 51: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 1 – Teil I

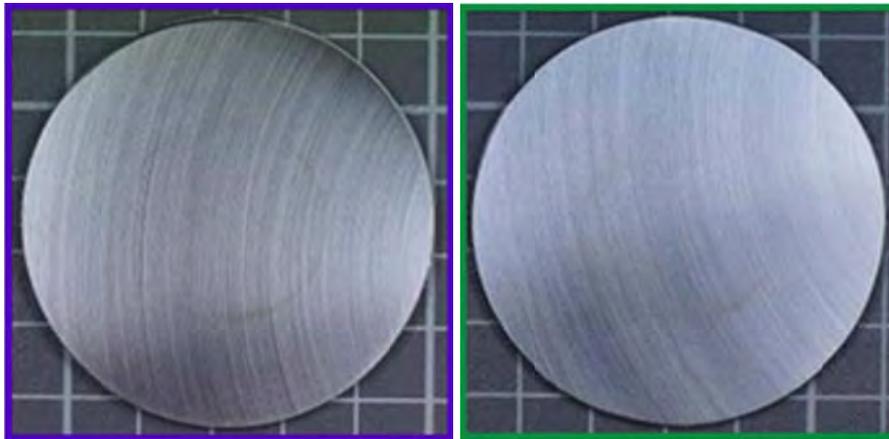


Abb. 52: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 1 – Teil II

Tab. 22: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 1

Messreihe	FAC in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{krit} in [mV]	E_{rep} in [mV]
A-G-1-1 StHW	5	200	-	-
A-G-1-2 StHW	10	205	-	-
A-G-1-3 StHW	20	220	-	-
A-G-1-4 StHW	30	230	-	-

4.5.2.1.4. Desinfektionsmedien: Chlordioxid

Die innerhalb der Versuchsreihe zum Einsatz kommende Chlordioxid-Stammlösung wird nach dem Salzsäure-Chlorit-Verfahren wie nachfolgend beschrieben hergestellt: 15 mL einer 9 %igen Salzsäure werden mit 13 mL einer 7,5 %igen Natriumchlorit-Lösung in einem kleinen Becherglas schnell gemischt und sofort luftblasenfrei in eine 25 mL-Glasspritze gesaugt, die mit einer kleinen Kappe verschlossen wird.

Um eine zu schnell ablaufende Anfangsreaktion samt damit verbundener Ausgasung zu verhindern, wird die Salzsäure im Kühlschrank vorgekühlt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit unter Lichtabschluss resultiert eine Reaktionsmischung mit einer Chlordioxidkonzentration von 20 g/L.

Das so entstandene Konzentrat wird nun entsprechend verdünnt und weiter verarbeitet. Die sofortige Verdünnung ist sehr wichtig, da sich das ClO₂ bei dieser Konzentration schon nach 10 Minuten merklich abbaut. Konzentrationen von 1-2 g/L bleiben hingegen, Lichtausschluss und kühle Lagerung vorausgesetzt, 1-2 Wochen und 0,1 g/L mehrere Wochen stabil.

Für die umzusetzenden Versuchsreihen wird das Konzentrat mit Standardhartwasser ausgemischt und auf die gewünschte Konzentration gebracht. Die Versuche im Desinfektionsmedium Chlordioxid finden bei zwei verschiedenen Konzentrationen statt. Die in diesem Zusammenhang assoziierten Chloridkonzentrationen der Anwendungslösungen sind in der nachstehenden Tab. 23 zusammengefasst.

Tab. 23: Konzentration von Chlordioxyd und Chlorid mit Desinfektionsmedium Chlordioxid

ClO ₂ eingestellt auf	Chlorid Gehalt gesamt mit StHW	
30 mg/L	285	mg/L
5 mg/L	230	mg/L

Auch innerhalb dieser Versuchsreihe werden Stromdichte–Potential–Kurven aufgenommen, um gegebenenfalls kritische Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale zu bestimmen. Des Weiteren werden Ruhepotentialmessungen durchgeführt. Die Kurvenverläufe beider Versuchsreihen sind in Abb. 53 dargestellt.

Der Einfluss der Chlordioxid- beziehungsweise Chloridkonzentration des Desinfektionsmediums auf das Kurvenverhalten ist eindeutig zu erkennen. Die Versuchsreihen zeigen große Unterschiede im Kurvenverlauf sowie in ihren kritischen Lochkorrosionspotentialen. Abb. 54 zeigt die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen.

Die Potentiale der zwei Messreihen sind in Tab. 24 dargestellt.

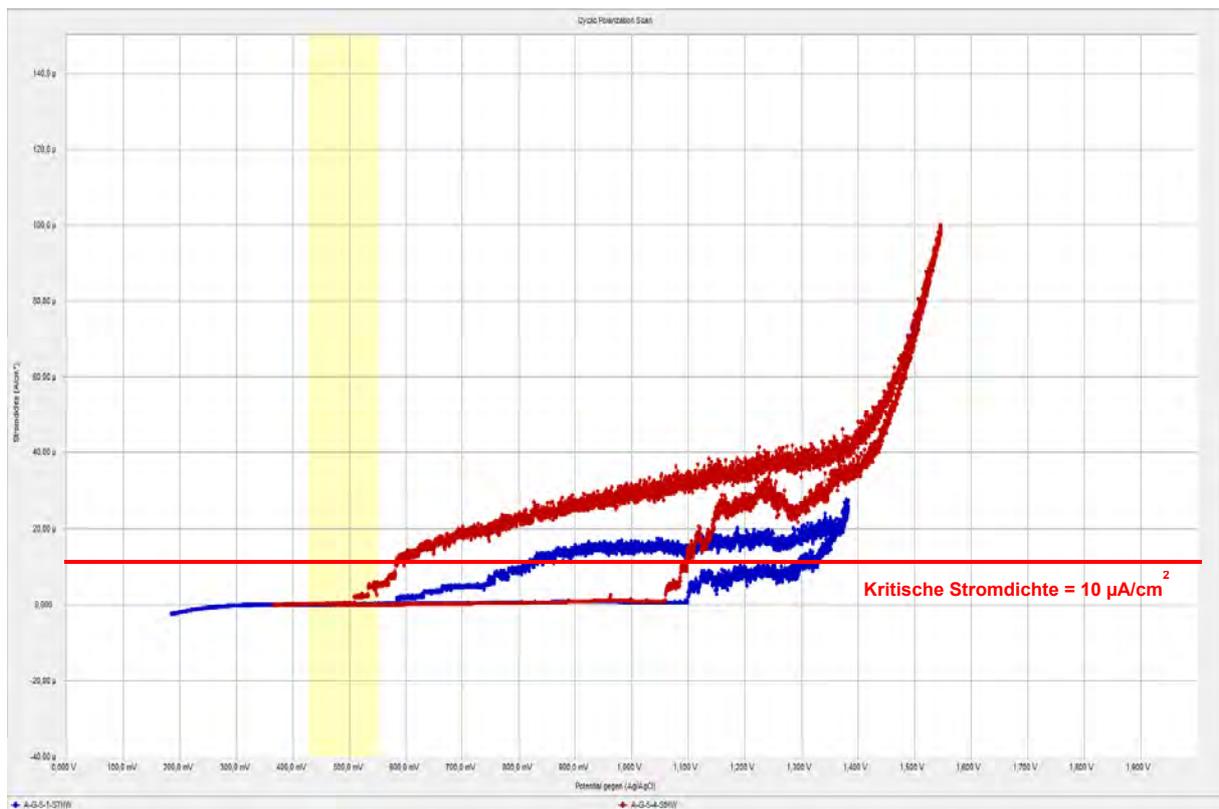


Abb. 53: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium Chlordioxid mit zwei verschiedenen Konzentrationen

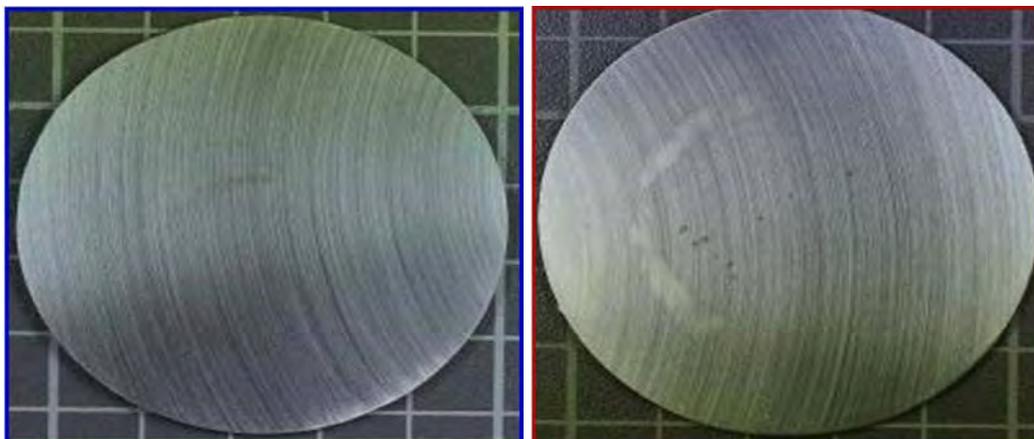


Abb. 54: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid

Tab. 24: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der einzelnen Versuchsreihen in Chlordioxid

Messreihe	ClO ₂ in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E _{Krit} in [mV]	E _{Rep} in [mV]
A-G-5-1-StHW	5	230	430	n. b.	n. b.
A-G-5-4-StHW	30	285	555	1080	n. b.

Abb. 53 zeigt die Versuchsergebnisse der Polarisationsversuche der Werkstoff–Medien–Paarung 1.4301 in Desinfektionsmedium Chlordioxid bei zwei verschiedenen Konzentrationen. Die rote Kurve steht für eine Chlordioxidkonzentration von 30 mg/L. Bei der Polarisation in anodische Richtung ergibt sich ein kritisches Lochkorrosionspotential von ca. 1080 mV. Die Rückpolarisation in kathodische Richtung hat ein Repassivierungspotential von im Mittel 590 mV (n.b.) ergeben. Das Ruhepotential liegt im Durchschnitt bei 555 mV.

Aufgrund der großen Streuung der Repassivierungspotentiale liegt der Ruhepotentialbereich (520 mV bis 580 mV) komplett im Repassivierungsbereich (515 mV bis 635 mV), somit hat das Korrosionssystem keine Möglichkeit zu repassivieren. Allerdings ist der Wert des Repassivierungspotentials hier sehr fragwürdig. Bei Potentialen oberhalb von ca. 1100 mV gemessen gegen Ag/AgCl beginnt für diesen Elektrolyten der Bereich der Wasserzersetzung, was einen Anstieg der Stromstärke und somit der Stromdichte zur Folge hat. Daher kann ab einem Potential oberhalb dieser Grenze kein kritisches Lochkorrosionspotential beziehungsweise kein Repassivierungspotential bestimmt werden.

Beim Polarisieren in anodische Richtung wird bei der Versuchsreihe mit einer Chlordioxidkonzentration von 30 mg/L die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ noch vor dem Erreichen des Zersetzungspotentials überschritten, somit liegt das kritische Potential noch unterhalb der Sauerstoffentwicklung und kann problemlos bestimmt werden. Welchen Effekt das Überschreiten des Zersetzungspotentials auf die Polarisation in kathodische Richtung und somit auf das Repassivierungspotential hat, kann nicht gesagt werden. Daher ist hier eine Bestimmung des Repassivierungspotentials nicht möglich.

Das Überschreiten des Zersetzungspotentials ist an der Kurvenform zu erkennen. Die Fläche zwischen dem anodisch und dem kathodisch verlaufenden Kurvenabschnitt ist in diesem Bereich sehr klein.

Wird die Chlordioxid- beziehungsweise Chloridkonzentration verringert, verändert sich auch der Kurvenverlauf. Die blaue Kurve zeigt die Stromdichte–Potential–Kurve bei einer geringen Chlordioxidkonzentration (5 mg/L). Die Kurve verläuft flacher und überschreitet die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erst bei ca. 1290 mV, oberhalb des Zersetzungspotentials. Damit ist eine Bestimmung des kritischen Lochkorrosionspotentials sowie des Repassivierungspotentials nicht möglich. Es ist

fragwürdig, ob das System ohne den Stromdichte–Anteil der Wasserzersetzung überhaupt kritisch werden würde. Die Potentiale der mit n. b. gekennzeichneten Felder sind wegen des Überschreitens der Zersetzungsspannung nicht bestimmbar.

Die Ruhepotentiale sind abhängig von der Chlordioxidkonzentration. Mit ansteigender Chlordioxidkonzentration steigen auch die Ruhrpotentiale an.

Nach der Auswertung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit dem Desinfektionsmedium Chlordioxid ist zu sagen, dass die Chlordioxid- beziehungsweise Chloridkonzentration einen erheblichen Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Korrosionssysteme hat. Obwohl die Bewertung über die kritischen – und Repassivierungspotentiale nicht möglich ist, zeigen die Kurvenverläufe ein eindeutiges Ergebnis.

Aufgrund der Tatsache, dass das Ruhepotential bei der 5 mg/L Chlordioxidlösung gut 100 mV kathodischer liegt als bei der 30 mg/L Chlordioxidlösung und weil das kritische Lochkorrosionspotential bei der Versuchsreihe A-G-5-1-StHW (5 mg/L ClO_2) auf keinen Fall kleiner als 1100 mV (Zersetzungspotential) ist, kann festgehalten werden, dass die Potentialdifferenz zwischen Ruhepotential und kritischem Lochkorrosionspotential bei 30 mg/L Chlordioxid auf jeden Fall kleiner sein muss als bei 5 mg/L Chlordioxid. Somit ist die Korrosionsbeständigkeit bei 30 mg/L Chlordioxid geringer als bei 5 mg/L Chlordioxid.

Die Ruhepotentiale der Versuchsreihen mit Chlordioxid sind aufgrund der hohen Oxidationskraft des Mediums, mit durchschnittlich 555 mV, deutlich höher als die Ruhepotentiale der Versuchsreihen mit den ECA-Analyt.

Durch die hohe Oxidationskraft des Mediums kommt es anfangs zu einer heftigen Reaktion, wodurch sich eine dichte Deckschicht ausbildet, was sich in Form einer Potentialveredlung mit hohen Ruhepotentiale darstellt.

In den Lösungen der Versuchsreihen mit Chlordioxid ist die Bewertung und Bestimmung des kritischen Lochkorrosionspotentials und des Repassivierungspotentials schwierig beziehungsweise nicht möglich.

Aufgrund der hohen Potentiale während der Messungen dieser Versuchsreihen wird das Zersetzungspotential erreicht und überschritten. Ab diesem Potential zersetzt sich der Elektrolyt unter Stromaufnahme in seine Bestandteile, wodurch mit Potentialzunahme die Stromdichte wächst obwohl kein Materialabtrag am Werkstoff stattfindet.

Dieses Zersetzungspotential ist von verschiedenen lösungs- beziehungsweise versuchsspezifischen Parametern abhängig und kann nicht genau definiert werden.

Bei dem vorliegenden Chlordioxid liegt das Zersetzungspotential gemessen gegen Ag/AgCl vermutlich bei ca. 1100 mV. Liegt das kritische Lochkorrosionspotential darüber, das heißt überschreitet die Stromdichte den kritischen Wert von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erst oberhalb der 1100 mV, so kann nicht mehr genau festgestellt werden, was sich für den Anstieg der Stromdichte verantwortlich zeichnet und demnach ob das System überhaupt kritisch wird. Einerseits kann der Anstieg der Stromdichte von der Korrosion des Prüfkörpers, also der Metallauflösung, herrühren, andererseits kann der Stromdichteanstieg bedingt durch die Wasserzersetzung hervorgerufen werden. Vermutlich handelt es sich um eine Kombination aus beidem, wobei nicht mit 100%iger Sicherheit gesagt werden kann, welche Reaktion den größeren Anteil daran hat. Es ist aber davon auszugehen, dass die Wasserzersetzung einen deutlich größeren Anstieg der Stromdichte bewirkt als die Metallauflösung.

Im vorliegenden Fall kann nur das kritische Lochkorrosionspotential der Versuchsreihe mit 30 mg/L Chlordioxid bestimmt werden, das selbst sehr nah am Zersetzungspotential liegt. Die Bestimmung weiterer Potentiale ist nicht möglich. Somit ist ein Vergleich mit anderen Desinfektionsmedien nur bedingt möglich. Allerdings lässt sich anhand der Kurvenverläufe eine Reaktion der Systeme auf die verschiedenen Chlordioxidkonzentrationen erkennen.

In Desinfektionsmedium 3 werden die Systeme bei allen vier FAC-Konzentrationen ausgemischt mit Standardhartwasser aktiv. Es ist ein klares, von der FAC-Konzentration abhängiges, Gefälle in der Korrosionsbeständigkeit zu erkennen. Mit einem Anstieg der FAC-Konzentration verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit der Systeme. Dahingegen bleiben die Systeme in Desinfektionsmedium 1 und 4 ausgemischt mit StHW bei allen vier FAC-Konzentrationen im passiven Bereich. Die Kurvenverläufe sind flach und ähneln sich sehr. Die FAC-Konzentration hat keinen Einfluss auf die Kurvenverläufe.

Bei allen Desinfektionsmedien kann eine Abhängigkeit des Ruhepotentials von der FAC- bzw. Chlordioxidkonzentration nachgewiesen werden.

Nun stellt sich die Frage, warum unterscheiden sich die Kurvenverläufe der Versuchsreihen mit den Desinfektionsmedien 1 und 4 so stark von denen der Versuchsreihen mit Desinfektionsmedium 3?

Anhand Absatz 4.1.2 und Tab. 10 wird ersichtlich, dass sich die ECA-Analyte (Desinfektionsmedien 1 bis 4) in ihrer chemischen Zusammensetzung mit dem Hauptaugenmerk auf die Parameter FAC und Chlorid sowie dem daraus hervorgehenden Chlorid/FAC-Verhältnis z.T. signifikant unterscheiden.

Beispielsweise weist Desinfektionsmedium 3 einen FAC-Gehalt von lediglich 30 bis 33 mg/L auf. Dem gegenüber steht ein Chloridgehalt von 1311-1360 mg/L. Das resultierende Chlorid/FAC-Verhältnis beträgt 39,4.

Im Vergleich dazu werden im Desinfektionsmedium 4 170 bis 214 mg FAC/L quantifiziert. Der assoziierte Chloridgehalt beträgt 188 bis 210 mg/L. Daraus geht ein Chlorid/FAC-Verhältnis von 1,24 hervor. In Abhängigkeit der FAC-Konzentration in den Konzentraten der Desinfektionsmedien ergeben sich für die verschiedenen Anwendungslösungen mit 5, 10, 20 und 30 mg FAC/ L unterschiedliche Volumenmischungsverhältnisse mit dem Standardhartwasser (s. Abb. 55).

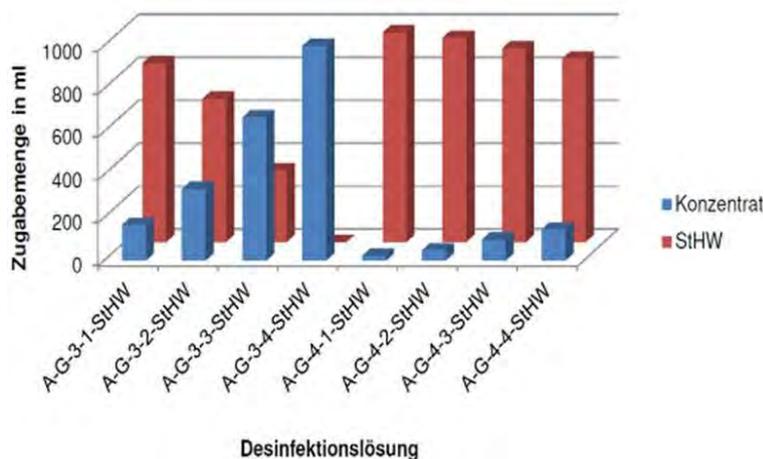


Abb. 55: Zugabemengen an Konzentrat und Standardhartwasser für einen Liter Desinfektionsmedium

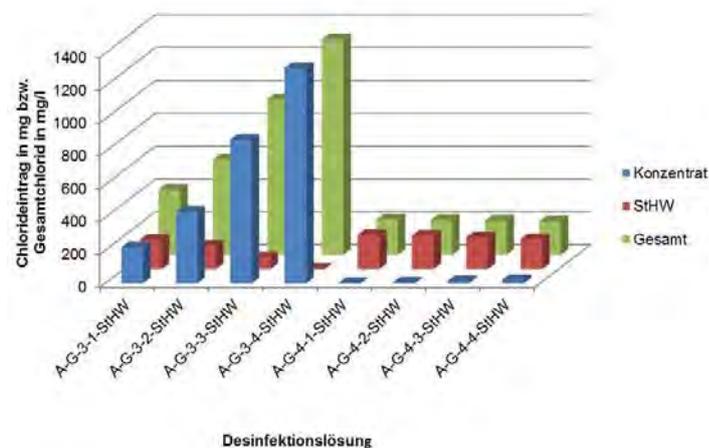


Abb. 56: Chloridkonzentration aus Konzentrat und StHW

Unter in Bezugnahme der variierenden Chlorid/FAC-Verhältnisse der verschiedenen ECA-Analyt-Konzentration resultierenden schlussendlich Anwendungslösungen, die im Hinblick auf den FAC-Gehalt identisch sind, sich jedoch in der Konzentration des korrespondierenden Chlorids signifikant unterscheiden (am Beispiel der Gegenüberstellung Desinfektionsmedium 3 und 4, s. Abb. 56).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass nur die Systeme der Messreihen mit hohen Chloridkonzentrationen (> 250 mg/L), unabhängig von der FAC-Konzentration, aktiv werden.

Weiterhin werden die Systeme der Versuchsreihe A-G-5-4-StHW, in einer 30 mg/L Chlordioxidlösung, aktiv. Auch hier liegt die Chloridkonzentration über 250 mg/L. Aufgrund dieser Erkenntnisse gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass die Chloride einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen in den gewählten Werkstoff-Elektrolyt-Paarungen haben.

4.5.2.2. Messungen mit verringerter Chloridkonzentration

Um den Einfluss der Chloride auf die Korrosivität der verwendeten Desinfektionsmedien weiterführend zu untersuchen, werden weitere elektrochemische Messungen an Systemen der Werkstoff-Medien-Paarungen 1.4301 in Desinfektionsmedium 3 sowie in Chlordioxid durchgeführt.

4.5.2.2.1. Desinfektionsmedium 3

Bei den Untersuchungen des Desinfektionsmediums 3 wird der FAC-Gehalt auf 5 mg/L eingestellt. Um gleichzeitig die Chloridkonzentration zu reduzieren, basiert die Verdünnung des Konzentrats auf der Zugabe von VE- anstelle des Standardhartwassers (StHW).

Durch die Zugabe von VE-Wasser fällt der durch das StHW bedingte Chlorideintrag komplett weg und es werden nur noch die Chloride aus dem Konzentrat in die Desinfektionslösung eingetragen, wodurch sich die Gesamtkonzentration verringert. Aufgrund der hohen Chloridkonzentrationen in Desinfektionsmedium 3, bei allen vier FAC-Konzentrationen, kommt hierfür nur die Desinfektionslösung mit der geringsten Chloridkonzentration in Frage.

Abb. 57 stellt die Kurven der potentiodynamischen Polarisationsversuche in Desinfektionsmedium 3 mit 5 mg FAC/L ausgemischt mit Standardhartwasser und ausgemischt mit VE-Wasser gegenüber.

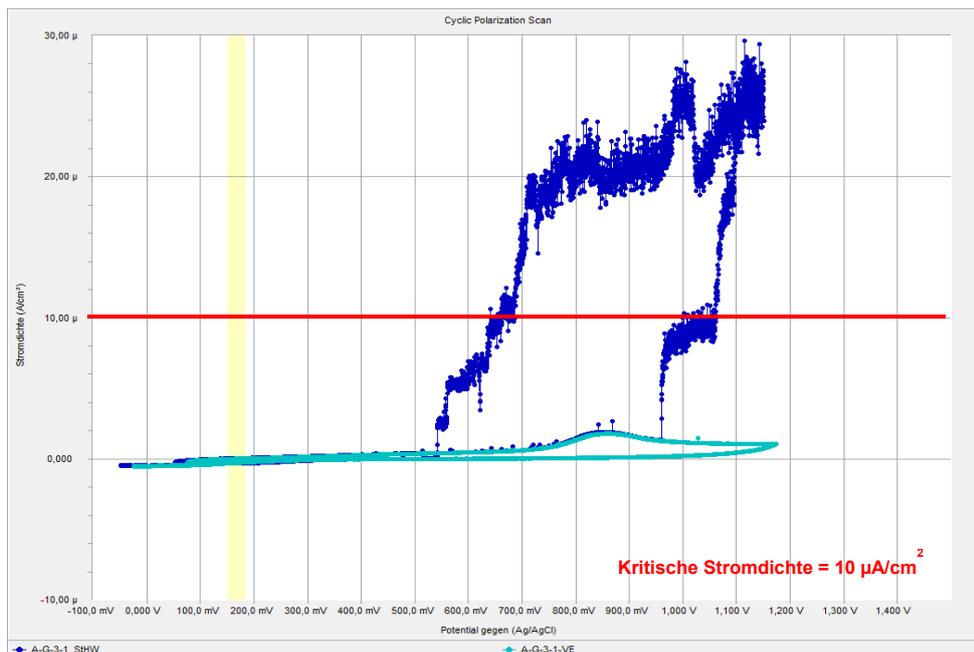


Abb. 57: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 3 mit gleichen FAC-Konzentrationen mit Standardhartwasser und VE-Wasser

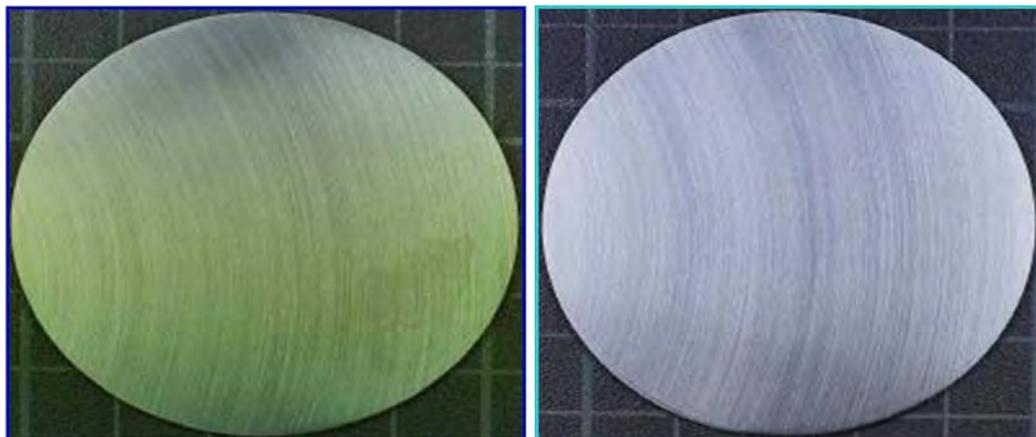


Abb. 58: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 3 mit gleichen FAC-Konzentrationen mit Standardhartwasser und VE-Wasser

Die hellblaue Kurve gehört zur Versuchsreihe in der Desinfektionsmedium 3 mit VE-Wasser ausgemischt wurde. Es ist zu sehen, dass sie die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ während der gesamten Polarisation nicht überschreitet. Es ergeben sich keine kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale. Die korrosive Beanspruchung der Systeme dieser Versuchsreihe ist sehr gering.

Die dunkelblau dargestellte Kurve zeigt die Versuchsreihe in der Desinfektionsmedium 3 mit Standardhartwasser ausgemischt wurde.

Diese überschreitet die kritische Stromdichte bei 1000 mV und kehrt bei 650 mV wieder in den passiven Bereich zurück. Hierbei handelt es sich um die, während der

Charakterisierung des Mediums ermittelten Ergebnisse. Die Ruhepotentiale beider Messreihen liegen eng beieinander. Abb. 58 zeigt die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen. Die Potentiale und Chloridgehalte der beiden Messreihen sind in Tab. 25 dargestellt.

Tab. 25: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit einer FAC-Konzentration von 5 mg/L in Desinfektionsmedium 3 mit Standardhartwasser und VE-Wasser

Messreihe	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{krit} in [mV]	E_{rep} in [mV]
A-G-3-1-StHW	5	395	150	1000	650
A-G-3-1-VE	5	195	180	-	-

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wird ersichtlich, dass durch die Reduzierung der in der Desinfektionslösung enthaltenen Chloridmenge ein System, das zuvor aktiv war, in den passiven Bereich überführt wird.

4.5.2.2.2. Desinfektionsmedium Chlordioxid mit verringerter Chloridkonzentration

Mit Hilfe dieser Messungen sollen die Auswirkungen der Chloridkonzentration auf die Ergebnisse der Versuchsreihen im Desinfektionsmedium Chlordioxid dargestellt werden. Hierzu werden weitere elektrochemische Messungen mit verringerter Chloridkonzentration durchgeführt. Anstatt des Standardhartwassers wird zum Herstellen der Desinfektionslösung VE-Wasser verwendet. Im Fall von Versuchsreihe A-G-5-4-VE kann die Chloridkonzentration so von zuvor ca. 280 mg/L (A-G-5-4-StHW) auf ca. 70 mg/L verringert werden.

Abb. 59 vergleicht die Kurven des Desinfektionsmediums Chlordioxid bei einer ClO_2 -Konzentration von 30 mg/L ausgemischt mit Standardhartwasser und ausgemischt mit VE-Wasser miteinander. Zur Veranschaulichung ist die Kurve der Messreihe A-G-5-1-StHW mit eingetragen.

Die lila Kurve zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe A-G-5-4 ausgemischt mit VE-Wasser. Es ist zu sehen, dass die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erst weit oberhalb von 1300 mV überschritten wird. Bis dahin verläuft die Kurve glatt und ohne Ausschläge. Anodisch verlaufender und kathodisch verlaufender Kurvenabschnitt liegen übereinander. Die Fläche dazwischen ist verschwindend gering. Dieser Anstieg der Stromdichte ist zweifelsfrei und ausschließlich die Folge der Sauerstoffentwicklung. Es ergeben sich keine kritischen Lochkorrosions- und

Repassivierungspotentiale. Die korrosive Beanspruchung der Systeme dieser Versuchsreihe ist sehr gering.

Die rot dargestellte Kurve spiegelt die Ergebnisse der äquivalenten Versuchsreihe ausgemischt mit StHW (A-G-5-4-StHW) wieder. Hierbei handelt es sich um die bereits in der Charakterisierung der Desinfektionsmedien (s. Absatz 4.3.2.1.4) beschriebenen Kurven. Der Unterschied im Kurvenverlauf ist deutlich zu erkennen. Die Stromdichte steigt sehr viel früher, bei 1080 mV, an und erreicht einen kritischen Wert. Die Kurvenabschnitte liegen weit auseinander, wodurch sich eine große Fläche unter der Hysterese ergibt. Weiterhin ist der Kurvenverlauf sehr viel unruhiger. Trotz der gleichen ClO_2 -Konzentration sind beide Kurvenverläufe signifikant verschieden. Das Korrosionsrisiko ist bei der roten Kurve wesentlich größer als bei der lila Kurve.

Die blaue Kurve steht für die, ebenfalls bereits beschriebene, Versuchsreihe A-G-5-1-StHW. Auch hier steigt die Stromdichte sehr viel früher an. Der Kurvenverlauf ist unruhig und ungleichmäßig. Obwohl die ClO_2 -Konzentration der Versuchsreihe A-G-5-4-VE deutlich höher ist als die ClO_2 -Konzentration der Versuchsreihe A-G-5-1-StHW ist das Korrosionsrisiko mit den Elektrolytparametern der Versuchsreihe A-G-5-4-VE wesentlich geringer. Die Chlordioxidkonzentration spielt somit für die Korrosionsneigung der Systeme nur eine untergeordnete Rolle.

Auch diese Versuche verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Chloridkonzentration und der Korrosionsneigung eines Systems. Durch die Reduzierung der in der Desinfektionslösung enthaltenen Chloridmenge wird ein System, was zuvor aktiv war, in den passiven Bereich überführt.

Somit lässt sich ein nicht unerheblicher Einfluss durch die Chloride auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffes 1.4301 in chlordioxidhaltigen Desinfektionsmedien erkennen.

Abb. 60 und Abb. 61 zeigen die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen. Die Bilder bestätigen die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen.

Die Potentiale und Chloridgehalte der beiden Messreihen sind in Tab. 26 dargestellt. Die Ruhepotentiale lassen einen Einfluss der Chlordioxidkonzentration erkennen. Mit einem Anstieg der ClO_2 -Konzentration steigt auch das Ruhepotential an.

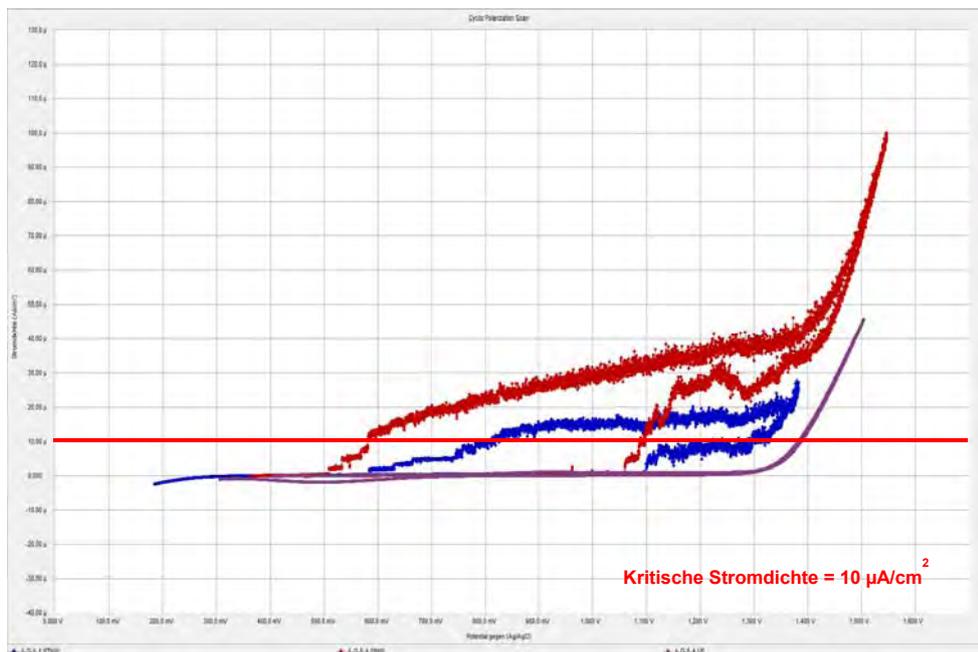


Abb. 59: Stromdichte-Potential-Kurven der Versuchsreihen A-G-5-4-StHW, A-G-5-4-VE und A-G-5-1-StHW in Desinfektionsmedium Chlordioxid

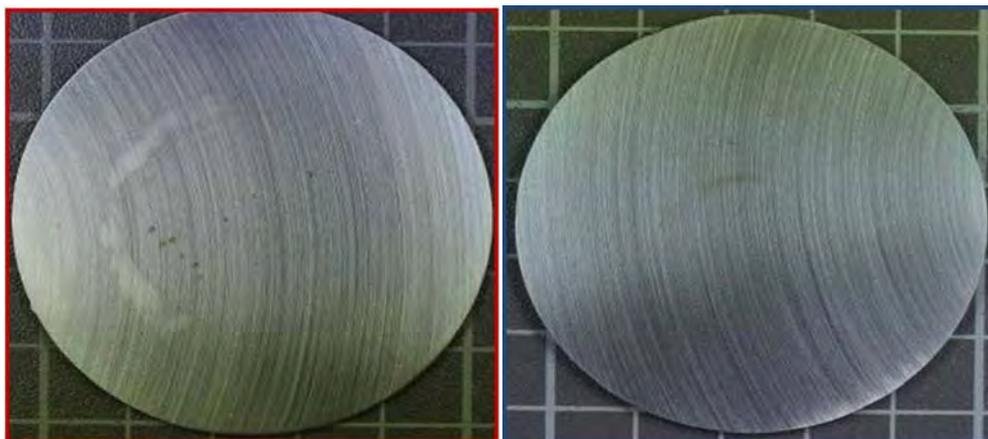


Abb. 60: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid (rot: A-G-5-4-StHW; blau: A-G-5-1-StHW)

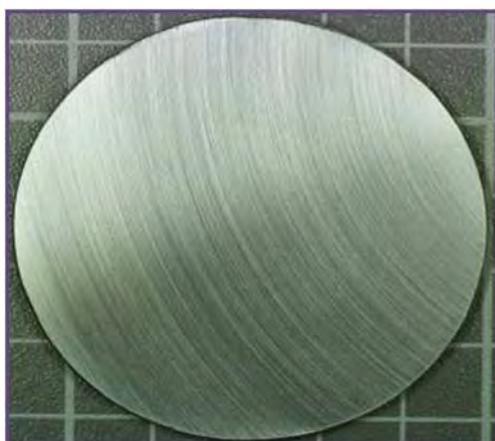


Abb. 61: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid (iila: A-G-5-4-VE)

Tab. 26: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen A-G-5-4-StHW, A-G-5-4-VE und A-G-5-1-StHW

Messreihe	ClO ₂ in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E _{Krit} in [mV]	E _{Rep} in [mV]
A-G-5-4-StHW	30	285	555	1080	n. b.
A-G-5-4-VE	30	70	510	-	-
A-G-5-1-StHW	5	230	430	n. b.	n. b.

Die Versuchsreihen mit verringerten Chloridgehalten bestätigten die Vermutung, dass die Chloride einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Systeme haben und es wächst die Erkenntnis, dass der Einfluss durch die Chloride größer ist als der Einfluss des freien Chlors (FAC) bzw. des Chlordioxids innerhalb der im vorliegenden Forschungsvorhaben betrachteten Konzentrationsbereiche.

4.5.2.3. Messungen mit stark erhöhten FAC-Konzentrationen

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, wie sich stark erhöhte FAC-Konzentrationen auf die Korrosionsneigungen der Systeme auswirken, werden Versuchsreihen ohne FAC und mit hoher FAC-Konzentration bei gleichbleibender Chloridkonzentration umgesetzt.

In Abb. 62 werden die Stromdichte–Potential–Kurven zweier Versuchsreihen mit verschiedenen FAC-Konzentrationen miteinander verglichen. Bei beiden Versuchsreihen wird eine Chloridkonzentration von 200 mg/L eingestellt. Die FAC-Konzentrationen sind verschieden. Die rote Kurve steht für die Versuchsreihe mit 180 mg/L FAC. Die Kurve der Versuchsreihe ohne FAC ist in blau dargestellt. Die blaue Kurve bleibt während der gesamten Polarisation im passiven Bereich. Die Stromdichte überschreitet den kritischen Wert von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ nicht.

Der Verlauf der roten Kurve gestaltet sich im Vergleich etwas anders. Hier wird die kritische Stromdichte überschritten. Allerdings beginnt deren Anstieg erst weit oberhalb des Zersetzungspotentials. Weiterhin liegen die Kurvenverläufe der anodischen und kathodischen Polarisation direkt übereinander. Es ergibt sich keine Fläche unter der Hysterese. Somit ist der Anstieg der Stromdichte auch hier ausschließlich durch die Wasserzersetzung bedingt. Beide Kurvenverläufe zeigen keine Anzeichen von Korrosion. Es ergeben sich keine kritischen Lochkorrosionspotentiale und Repassivierungspotentiale.

Allerdings ist auch hier der starke Einfluss der FAC-Konzentration auf das Ruhepotential festzustellen (s. Tab. 27). Bei einer FAC-Konzentration von 0 mg/L stellt sich ein Ruhepotential von ca. 15 mV ein. Das Ruhepotential der Messreihe mit 180 mg/L FAC liegt bei ca. 450 mV. Somit verursacht der Anstieg der FAC-Konzentration, bei gleichem Chloridgehalt, eine Potentialveredelung und Erhöhung des Ruhepotentials um ca. 435 mV.

Abschließend ist festzuhalten, dass selbst eine signifikante Erhöhung der FAC-Konzentration bei gleichbleibendem Chloridgehalt innerhalb der gewählten Versuchsbedingungen keinen Einfluss auf die kritischen Lochkorrosionspotentiale nimmt.

Abb. 63 zeigt die assoziierten Prüfkörper nach den Versuchen. Die Potentiale, FAC- und Chloridgehalte der beiden Messreihen sind in Tab. 27 dargestellt.

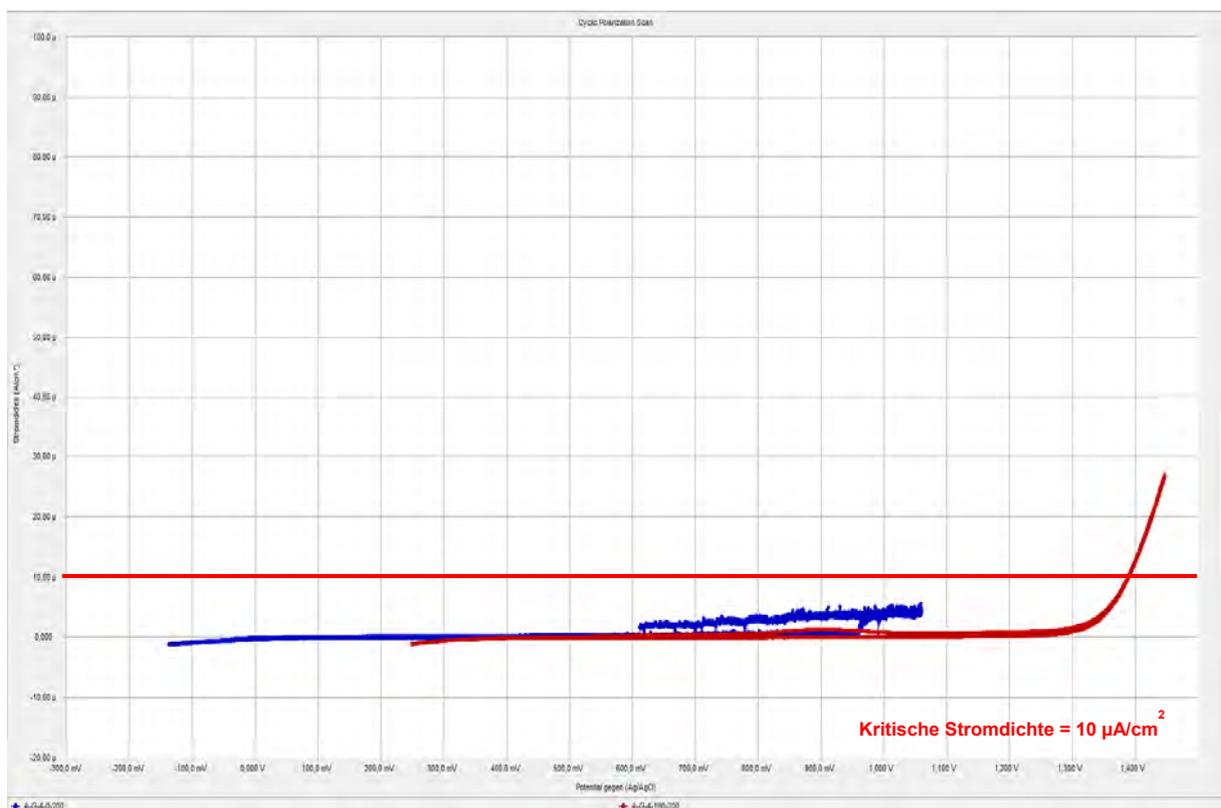


Abb. 62: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit konstanter Chloridkonzentration mit und ohne FAC

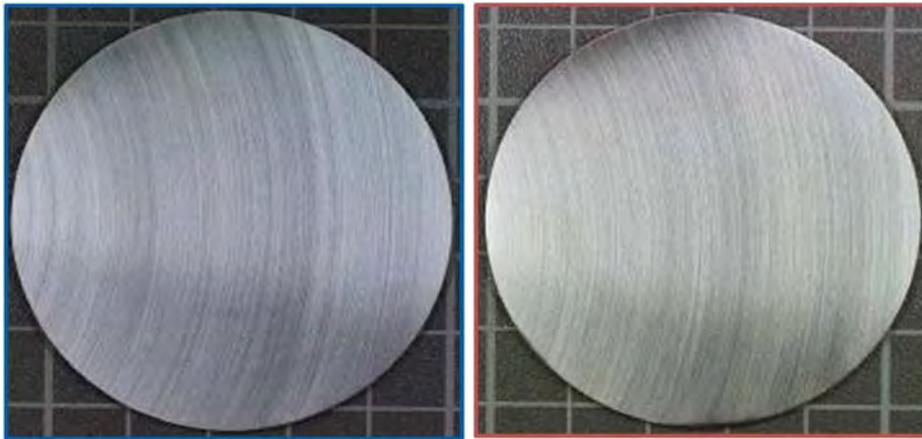


Abb. 63: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 mit gleichen Chloridkonzentrationen mit und ohne FAC

Tab. 27: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit konstanter Chloridkonzentration in Desinfektionsmedium 4 mit und ohne FAC

Messreihe	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{Krit} in [mV]	E_{Rep} in [mV]
A-G-4-0-200	0	200	15	-	-
A-G-4-180-200	180	200	450	-	-

4.5.2.4. Messungen zu möglichen Synergien von FAC und Chlorid

Um mögliche Synergien von Chlorid und FAC auf die Korrosionsbeständigkeit der Systeme genauer beschreiben zu können, werden weitere Versuchsreihen umgesetzt, auf deren Grundlage geklärt werden soll, welcher der beiden Parameter ($c(\text{FAC})$, $c(\text{Chlorid})$) in den anwendungsnahen Konzentrationsbereichen den größeren Einfluss auf die Korrosionseigenschaften der Systeme hat.

Hierzu werden die FAC- und Chloridkonzentrationen der Lösungen genau eingestellt. Einerseits werden, bei konstanten FAC-Konzentrationen, Messungen mit variierenden Chloridkonzentrationen durchgeführt, während andererseits die FAC-Konzentrationen bei konstanten Chloridkonzentrationen variieren.

Zum Ausmischen der Konzentrate wird ausschließlich VE-Wasser verwendet. Die FAC-Konzentration ergibt sich wie gehabt über die Zugabemenge des Konzentrats. Die Chloridkonzentration wird durch die Zugabe von Natriumchlorid eingestellt. Die Kennzeichnung der Versuchsreihen sowie der assoziierten FAC- und Chloridkonzentrationen sind Tab. 28 zu entnehmen.

Tab. 28: Bezeichnung der Versuchsreihen mit variierenden FAC- und Chloridkonzentration

Bezeichnung	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]
A-G-0-275	0	275
A-G-4-5-50	5	50
A-G-4-5-500	5	500
A-G-4-17-20	17	20
A-G-4-17-275	17	275
A-G-4-17-600	17	600
A-G-4-30-50	30	50
A-G-4-30-500	30	500
A-G-4-35-275	35	275

Für diese Versuchsreihen wird Desinfektionsmedium 4 ausgewählt, weil es im Hinblick auf seine FAC-Konzentration sehr stabil ist und weil die bisherigen Messungen zur Charakterisierung des Mediums gezeigt haben, dass die Systeme der vier Messreihen in Desinfektionsmedium 4 passiv blieben. Weiterhin ist es wegen des geringen Chlorideintrags durch das Konzentrat (Tab. 10) möglich, Lösungen mit einer niedrigen Chloridkonzentration von beispielsweise 20 mg/L oder 50 mg/L herzustellen.

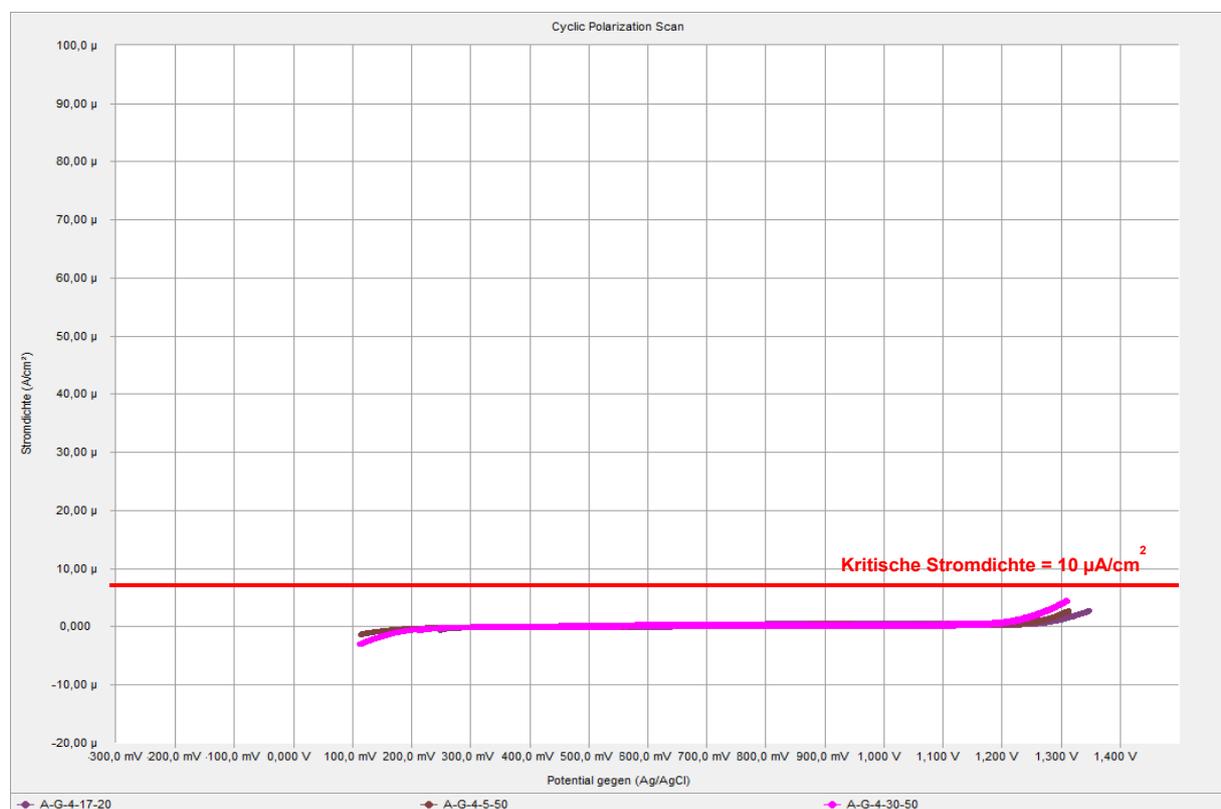


Abb. 64: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit geringen Chloridkonzentrationen

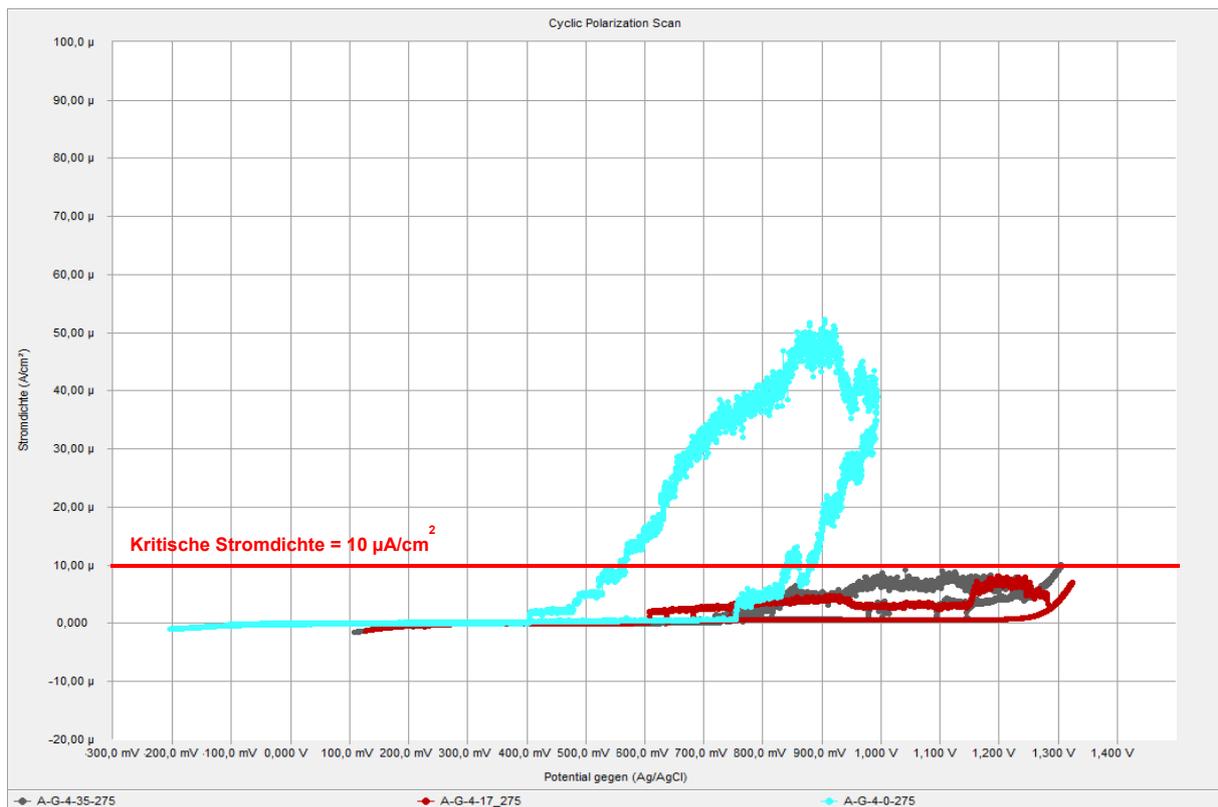


Abb. 65: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit mittleren Chloridkonzentrationen

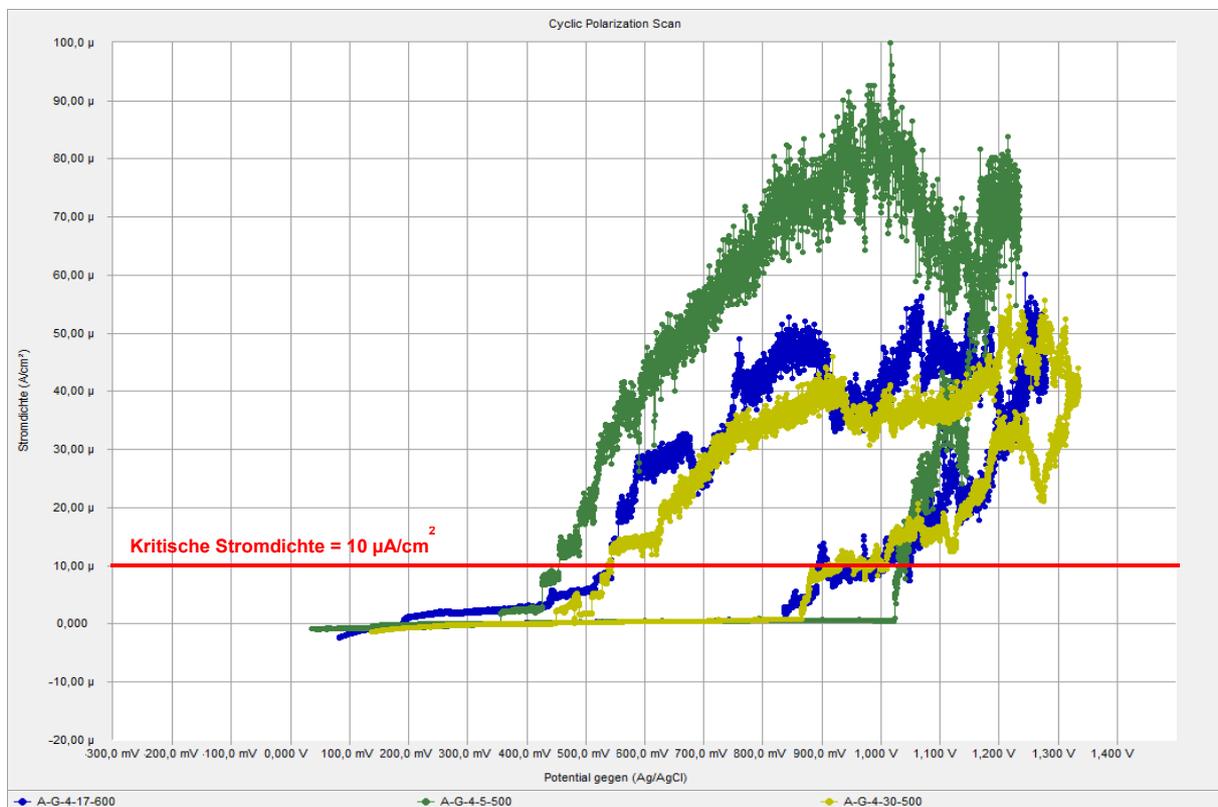


Abb. 66: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit hohen Chloridkonzentrationen

Abb. 64 bis Abb. 66 zeigen die Stromdichte–Potential–Kurven der Messungen in Desinfektionsmedium 4 mit verschiedenen FAC– und Chloridkonzentrationen. Alle Diagramme sind im gleichen Maßstab dargestellt. Die gezeigten Kurven repräsentieren die durchschnittlichen Kurvenverläufe der jeweiligen Versuchsreihe.

Die Stromdichte–Potential–Kurven in Abb. 64 verdeutlichen, dass die Systeme der Versuchsreihen mit niedrigen Chloridkonzentrationen (A-G-4-5-50; A-G-4-17-20 und A-G-4-30-50) nicht aktiv werden. Sie verlaufen ohne Ausschläge in der Stromdichte bis zum Punkt der Sauerstoffentwicklung (ca. 1100 mV Ag/AgCl) in anodische Richtung. Hier steigt die Stromdichte bedingt durch die Wasserzersetzung leicht an, überschreitet die kritische Stromdichte aber nicht. Nach Erreichen des Umkehrpunktes sinkt die Stromdichte wieder ab und die Kurven verlaufen ohne Ausschläge bis zum Abschaltpunkt in kathodische Richtung zurück. Die FAC–Konzentration zeigt keinen Einfluss auf den Kurvenverlauf. Selbst die Kurve der Versuchsreihe mit 30 mg/L FAC bleibt passiv.

Bei den in Abb. 65 dargestellten Versuchsreihen liegt die Chloridkonzentration mit ca. 275 mg/L im mittleren Bereich. Die beiden Kurven der Versuchsreihen mit freiem Chlor (A-G-4-17-275 und A-G-4-35-275) lassen keine Aussage über die verschiedenen FAC–Konzentrationen zu. Beide Kurven ähneln sich sehr. Die FAC–Konzentrationen liegen bei 17 mg/L beziehungsweise 35 mg/L.

Die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wird während der gesamten Polarisation nicht überschritten. Oberhalb des Zersetzungspotentials ist ein Anstieg der Stromdichte zu erkennen. Die Rückpolarisation in kathodische Richtung zeigt leichte Ausschläge im Kurvenverlauf sowie ein Rauschen der Stromdichte. Es kommt immer wieder zu einer Aktivierung der Oberfläche, wodurch sich vereinzelte Korrosionskeime ausbilden, die aber sofort wieder repassivieren, so dass die Stromdichte nicht weiter ansteigt. Die Versuchs- beziehungsweise Elektrolytparameter haben somit einen nachweislichen Einfluss auf die untersuchten Korrosionssysteme.

Die hellblaue Kurve stellt die Versuchsreihe A-G-0-275 dar. Hierbei handelt es sich um eine Versuchsreihe mit reinem VE–Wasser, welches ausschließlich durch die Zugabe von Natriumchlorid auf die geforderte Chloridkonzentration von 275 mg/L gebracht wird. Die FAC–Konzentration liegt bei 0 mg/L. Für diese Versuche ergibt

sich ein kritisches Lochkorrosionspotential von etwa 860 mV. Das Repassivierungspotential liegt bei 570 mV. Das Ruhepotential liegt bei circa 0 mV.

Nun stellt sich die Frage, warum die Systeme der Versuchsreihe A-G-0-275 aktiv werden, während die Systeme der Versuchsreihen A-G-4-17-275 und A-G-4-35-275, trotz gleicher Versuchsbedingungen, passiv bleiben? Die Chlorid - Konzentration ist mit 275 mg/L in allen drei Fällen gleich. Der einzige Unterschied liegt darin, dass in der Versuchsreihe A-G-0-275 kein freies Chlor in der Lösung vorhanden ist.

Das durch die hellblaue Kurve gezeigte Verhalten der Systeme ist das, was bei diesem Werkstoff und einer solchen Chloridkonzentration eigentlich zu erwarten ist.

Chloridkonzentrationen von 275 mg/L liegen knapp über dem Grenzwert. Der Werkstoff 1.4301 ist bei dieser Chloridkonzentration nicht mehr korrosionsbeständig. Nach [Trinkwasserverordnung, 2001] und [Merkblatt 893, Edelstahl Rostfrei] gilt für den Werkstoff 1.4301 ein maximaler Chlorid-Grenzwert in wässrigen Lösungen von 200 bis 250 mg/L. Bei Werten darüber besteht eine erhöhte Korrosionsgefahr.

Eine Ursache für dieses Verhalten könnte darin zu finden sein, dass durch das FAC und die dadurch bedingte höhere Oxidationskraft des Mediums, grade zu Beginn der Versuche, auf der frisch angeschliffenen Werkstoffoberfläche, ein verstärkter Korrosions- bzw. Oxidationsprozess stattfindet, wodurch sich eine dichtere Passivschicht ausbildet, die schwerer zu durchbrechen ist. Ein Indiz für diese Vermutung könnte in den höheren Ruhepotentialen (s. Tab. 29) zu finden sein.

Die Messungen bei hohen Chloridkonzentrationen in der Größenordnung 500 und 600 mg/L (s. Abb. 66) zeigen, dass es beim Polarisieren in anodische Richtung bei den drei Versuchsreihen (A-G-4-17-600, A-G-4-5-500 und A-G-4-30-500) zu einem Stromanstieg kommt. Die kritische Stromdichte wird bei allen Messungen überschritten. Die daraus resultierenden kritischen Lochkorrosionspotentiale liegen dicht beieinander. Sie liegen in einem Bereich von ca. 1000 bis 1080 mV. Noch während der Polarisation in anodische Richtung, vor dem Erreichen des Umkehrpunktes der Polarisationsrichtung, wird das Zersetzungspotential überschritten, was eine genaue Bestimmung der Repassivierungspotentiale unmöglich macht. Allerdings sind dadurch keine wesentlichen Auswirkungen auf die Kurvenverläufe zu erkennen. Zum Zeitpunkt des Überschreitens der Zersetzungsspannung ist die Stromdichte bereits relativ hoch. Aus diesem Grund hat der Anstieg der Stromdichte, der aus der Sauerstoffentwicklung resultiert, nur einen

verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Gesamtstromdichte und somit auf das Repassivierungspotential. Trotzdem sind die Repassivierungspotentiale eher als kritisch zu betrachten. Sie liegen in einem Potentialbereich von 480 bis 560 mV.

Unabhängig von der FAC-Konzentration ergeben sich sehr ähnliche Kurvenverläufe und schmale Potentialbereiche in denen die kritischen Lochkorrosionspotentiale und Repassivierungspotentiale der drei Versuchsreihen liegen.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aller Versuchsreihen zeigt, dass die Chloridkonzentration einen signifikanten Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Korrosionssysteme hat. Eine niedrige Chloridkonzentration wirkt sich positiv auf das Korrosionsverhalten aus. Je höher die Chloridkonzentration, desto größer ist das Korrosionsrisiko, wobei kein Unterschied zwischen den Versuchsreihen mit 500 und 600 mg/L Chlorid messbar ist.

Primär kann der Eindruck entstehen, dass die Systeme der Versuchsreihen A-G-4-17-600, A-G-4-5-500 und A-G-4-30-500 eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweisen als die Versuche der Messreihe A-G-0-275. Dieser Eindruck entsteht, weil die hellblaue Kurve, welche die Versuchsreihe A-G-0-275 repräsentiert, bei dem niedrigsten Potential aktiv wird. Das kritische Lochkorrosionspotential liegt hier, mit 860 mV, rund 150 mV kathodischer als die kritischen Potentiale der anderen aktiven Versuchsreihen mit wesentlich höheren Chloridkonzentrationen.

Dabei ist zu beachten, dass das Ruhepotential bei dieser Versuchsreihe ebenfalls sehr viel kathodischer liegt. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen A-G-4-17-600, A-G-4-5-500 und A-G-4-30-500 ist Selbiges um ca. 300 mV in kathodische Richtung verschoben (s. Tab. 29).

Somit ist die Potentialdifferenz zwischen Ruhe- und kritischem Lochkorrosionspotential deutlich größer als bei den anderen Versuchsreihen, was aus korrosionstechnischer Sicht eine Verringerung des Korrosionsrisikos widerspiegelt. Die Repassivierungspotentiale unterscheiden sich nur um wenige Millivolt. Die Fläche unter der Hysterese ist bei A-G-0-275, von den aktiven Versuchsreihen, am kleinsten. Somit ist der Materialumsatz ebenfalls am geringsten. In Tab. 29 sind die durchschnittlichen Ruhe-, die kritischen Lochkorrosions- und die Repassivierungspotentiale der verschiedenen Versuchsreihen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ruhepotentiale durch das frei verfügbare Chlor beeinflusst werden. Mit zunehmender FAC-Konzentration werden die OCP-Werte positiver. Die

Versuchsreihen mit niedrigen Chloridkonzentrationen werden nicht aktiv und haben aus diesem Grund auch keine kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale. Alle mit * gekennzeichneten Potentiale werden erst nach dem Überschreiten des Zersetzungspotentials erreicht.

Tab. 29: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der verschiedenen Versuchsreihen

Messreihe	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E_{Krit} in [mV]	E_{Rep} in [mV]
A-G-4-0-275	0	275	-5	860	575
A-G-4-5-50	5	50	295	-	-
A-G-4-5-500	5	500	245	1010	490 *
A-G-4-17-20	17	20	310	-	-
A-G-4-17-275	17	275	290	-	-
A-G-4-17-600	17	600	310	1080	510 *
A-G-4-30-50	30	50	310	-	-
A-G-4-30-500	30	500	330	1035	560 *
A-G-4-35-275	35	275	340	-	-

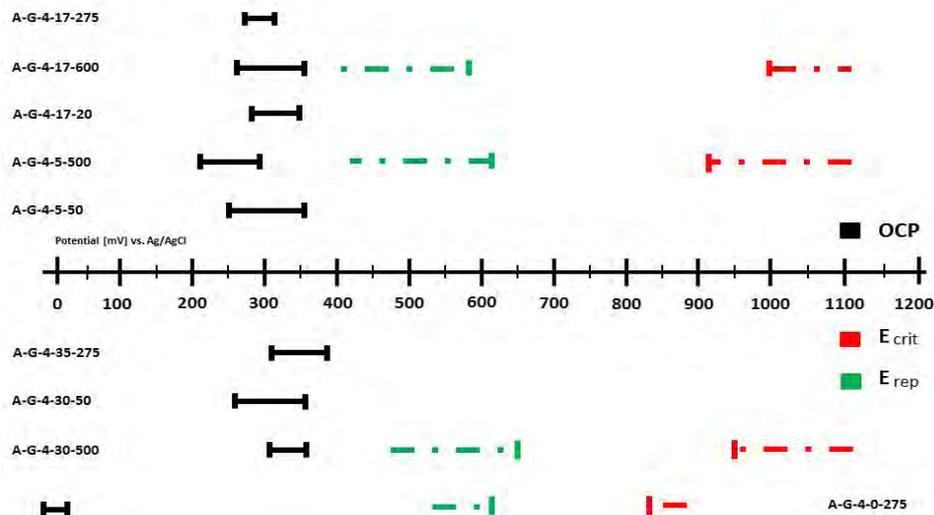


Abb. 67: Darstellung der Potentialbereiche der Versuchsreihen in Desinfektionsmedium 4 mit verschiedenen FAC- und Chloridkonzentrationen

In Abb. 67 sind die zuvor erwähnten Differenzen zwischen den einzelnen Potentialbereichen und die Breite der Potentialbereiche detailliert dargestellt.

Bei den hohen Chloridkonzentrationen (500 und 600 mg/L) sind die Potentialbereiche sehr breit. Die Chloridkonzentration hat einen Einfluss auf die Streubreite der

einzelnen Messergebnisse und somit auf die Breite der Potentialbereiche. Eine höhere Chloridkonzentration führt zu einer größeren Streuung.

Die Differenzen zwischen Ruhe- und kritischem Lochkorrosionspotential betragen bei den Versuchsreihen A-G-4-17-600, A-G-4-5-500 und A-G-4-30-500 ca. 550 bis 650 mV. Zwischen Ruhe- und Repassivierungspotential liegt eine deutlich geringere Potentialdifferenz von 100 bis 250 mV. Für die Messungen der Versuchsreihe A-G-0-275 liegt die Differenz zwischen Ruhe- und kritischem Lochkorrosionspotential bei ca. 800 mV und zwischen Ruhe- und Repassivierungspotential immer noch bei ca. 550 mV.

Die kritischen Lochkorrosionspotentiale liegen für alle aktiven Systeme positiver als die ermittelten Ruhepotentiale. Die Repassivierungspotentiale liegen unterhalb der kritischen Potentiale aber oberhalb der Ruhepotentiale, so dass ein mehr oder weniger gutes Repassivierungsvermögen vorliegt.

Abschließend ist zu sagen, dass ein Korrosionssystem nicht nur nach der Höhe seines kritischen Lochkorrosionspotentials beurteilt werden kann. Es muss immer das Gesamtbild und der Zusammenhang aller Potentialbereiche bewertet werden.

Obwohl die Korrosionssysteme der Versuchsreihe A-G-0-275 das niedrigste kritische Potential der vier aktiven Versuchsreihen aufweisen, ist das Korrosionsrisiko hier von den aktiven Systemen am geringsten. Aufgrund des, im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen, stark in kathodische Richtung verschobenen Ruhepotentials sind die Differenzen zwischen den Potentialbereichen (OCP, E_{krit} und E_{rep}) mit Abstand am größten. Das Ruhepotential muss sehr weit in anodische Richtung verschoben werden um Korrosionsprozesse auszulösen. Weiterhin ist es sehr wahrscheinlich, dass sich das System nach der Rückkehr zum Ruhepotential wieder beruhigt und repassiviert. Demnach reicht das Ruhepotential nicht aus, um die Korrosion fortzuführen.

Die Messungen haben bestätigt, dass die Chloridkonzentration einen wesentlich größeren Einfluss auf die Korrosionsneigung der Systeme hat als die FAC-Konzentration. Die Bewertung der Messergebnisse bei Chloridkonzentrationen von 200 bis 300 mg/L fällt relativ schwer. Für den Werkstoff 1.4301 stellt ein Chlorid-Wert von maximal 250 mg/L einen Grenzwert dar, welcher die passive Zone von der aktiven Zone trennt. Da nicht ausschließlich die Chloridkonzentration für die Korrosionsneigung eines Systems verantwortlich ist, sondern andere Parameter

ebenfalls einen Einfluss darauf haben, ist dieser Wert nicht als absolute Grenze anzusehen sondern mehr als Orientierungswert.

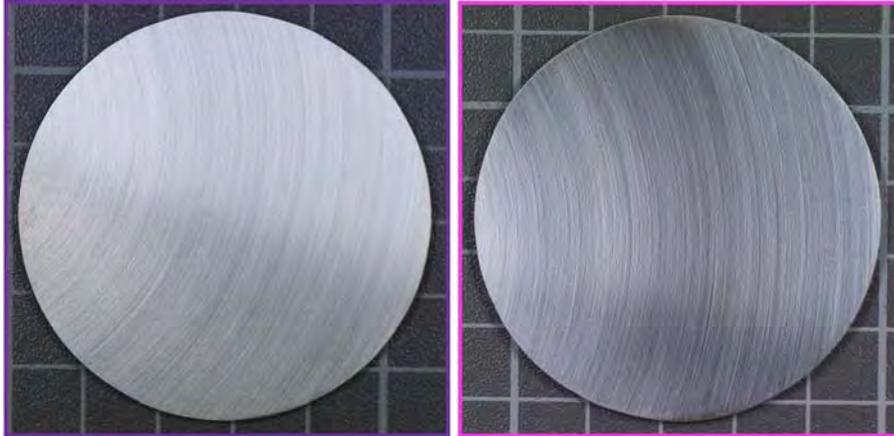


Abb. 68: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (violett: A-G-4-17-20, pink: A-G-4-30-50)

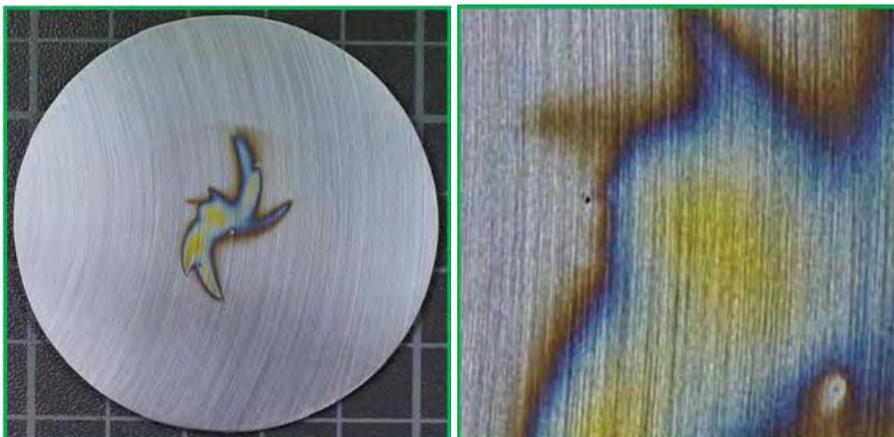


Abb. 69: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (links: A-G-4-5-500, rechts: A-G-4-5-500 Detailansicht)

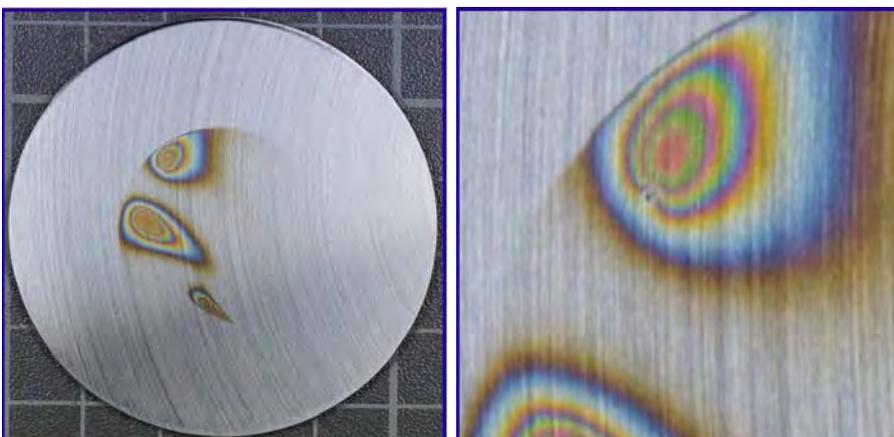


Abb. 70: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung möglicher Synergien von FAC und Chlorid (links: A-G-4-17-600, rechts: A-G-4-17-600 Detailansicht)

Abb. 68 bis Abb. 70 zeigen die Oberflächen der Prüfkörper bei verschiedenen FAC- und Chloridkonzentrationen nach den potentiodynamischen Untersuchungen. Es sind je zwei FAC-Konzentrationen mit geringen und je zwei FAC-Konzentrationen mit hohen Chloridkonzentrationen dargestellt.

Die Bilder der Prüfkörper bestätigen die Ergebnisse der Stromdichte-Potential-Messungen. Im Vergleich zeigen nur die Prüfkörper der Versuchsreihen mit hohen Chloridkonzentrationen, unabhängig vom FAC-Gehalt, Korrosionserscheinungen in Form von Lochkorrosion (s. Abb. 69 und Abb. 70). Hierbei handelt es sich um die Prüfkörper der Versuchsreihen A-G-4-5-500 und A-G-4-17-600, die schon während der potentiodynamischen Untersuchungen die kritische Stromdichte überschreiten und aktiv werden. Die Prüfkörper der Versuchsreihen A-G-4-17-20 und A-G-4-30-50 zeigen keine Korrosionserscheinungen (s. Abb. 68).

Auch die optische Bewertung der Prüfkörper der verschiedenen Versuchsreihen macht den Einfluss der Chloridkonzentration auf das Korrosionsverhalten der Systeme deutlich. Ein Einfluss der FAC-Konzentration kann in dem gewählten Konzentrationsbereich nicht ermittelt werden.

4.5.2.5. Untersuchung der Auswirkungen verschiedener pH-Werte von ECA-Anolyt auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes 1.4301

Die Zielstellung der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen, besteht in der Darstellung eines ggf. vorhandenen Einflusses des pH-Wertes von ECA-Anolyt und dem zur Folge der assoziierten variierenden Zusammensetzung der als FAC zusammengefassten Chlorspezies auf die Korrosionsneigung des Werkstoffes 1.4301. Hierzu wird Desinfektionsmedien 4, ausgemischt mit VE- Wasser und mit einer durch Natriumchlorid eingestellten Chloridkonzentration von 220 mg/L, auf drei verschiedene pH-Werte (4; 6,5 und 9) durch Zugabe von Salpetersäure bzw. Natronlauge eingestellt.

Es werden Ruhepotentialmessungen durchgeführt und mittels potentiodynamischer Polarisationsversuche Stromdichte-Potential-Kurven aufgezeichnet.

Abb. 72 und Abb. 73 zeigen die Oberflächen der Prüfkörper nach den potentiodynamischen Untersuchungen.

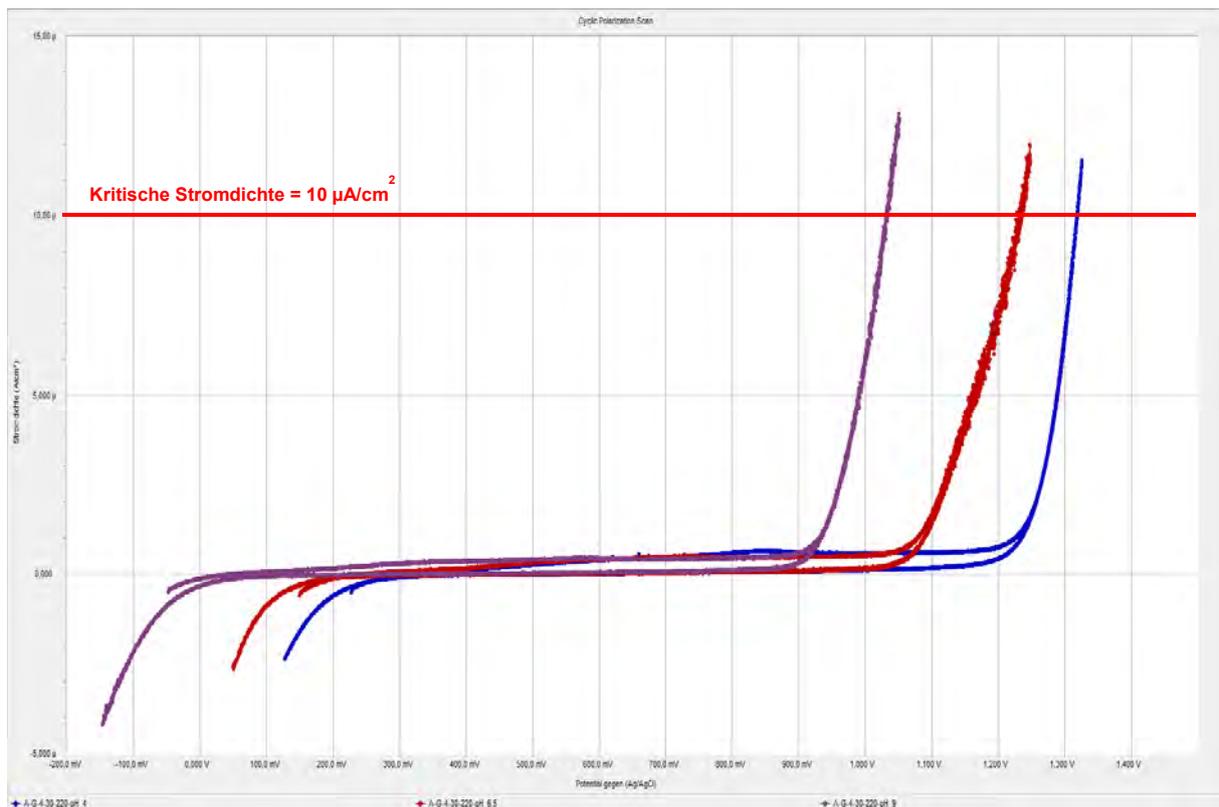


Abb. 71: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit verschiedenen pH-Werten

Jede der drei Kurven in Abb. 71 steht für einen bestimmten pH-Wert. Die Start- und Endpunkte der Stromdichte–Potential–Kurven liegen um mehrere 100 mV auseinander. Ebenso liegen die Punkte an denen die Stromdichte zu steigen beginnt sowie die Potentialumkehrpunkte um mehrere 100 mV auseinander. Allerdings sind die maximalen Stromdichten bei allen drei Kurven in etwa gleich groß. Sie überschreiten die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur sehr knapp. Weiterhin sind keine Flächen unter den Hysteresen zu erkennen. Die Kurvenverläufe der anodischen und kathodischen Polarisierung sind annähernd gleich. Es ergeben sich somit keine kritischen Loschkorrosions- sowie Repassivierungspotentiale.

Der Stromanstieg ist in allen drei Fällen auf die Wasserzersetzung zurückzuführen. Aufgrund der Tatsache, dass das Zersetzungspotential kein genau definiertes Potential ist, sondern sehr stark vom pH-Wert und somit von den in der Lösung vorhandenen Hydroxidionen abhängig ist, kommt es zu diesen großen Schwankungen beim Anstieg der Stromdichte. Mit zunehmendem pH-Wert verschiebt sich das Zersetzungspotential in kathodische Richtung. Weiterhin unterscheiden sich die drei Versuchsreihen in ihren Ruhepotentialen (s. Tab. 30).

Tab. 30: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit verschiedenen pH-Werten

Messreihe	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E _{Krit} in [mV]	E _{Rep} in [mV]
A-G-4-30-220-pH4	30	220	330	-	-
A-G-4-30-220-pH6,5	30	220	245	-	-
A-G-4-30-220-pH9	30	220	60	-	-

Die Ruhepotentialmessungen ergeben, dass der pH-Wert einen erheblichen Einfluss auf das Ruhepotential hat. Mit einem Anstieg des pH-Wertes verringert sich das Ruhepotential. Auch hier ist zu erkennen, dass die Ruhepotentiale um mehrere 100 mV auseinander liegen.

Bei genauerer Betrachtung der Kurvenverläufe und der Ruhepotentiale fällt auf, dass die Ruhepotentiale der drei Versuchsreihen in etwa um den gleichen Potentialwert auseinander liegen, wie die zugehörigen Punkte des Stromanstiegs bzw. die Punkte der höchsten Stromdichte. Würde man also die drei Kurven verschieben, so dass ihre Startpunkte übereinander liegen, so würden die Kurven einen annähernd gleichen Verlauf zeigen. Somit ergibt sich für alle drei Versuchsreihen eine etwa gleich große Differenz zwischen Ruhepotential und dem Punkt der höchsten Stromdichte. Aufgrund dieser gleich großen Potentialdifferenzen und der zuvor beschriebenen Tatsache des geringen Anstiegs der Stromdichte bei der Polarisation, ist die Korrosionsneigung der Systeme somit bei allen drei pH-Werten in etwa gleich gering.

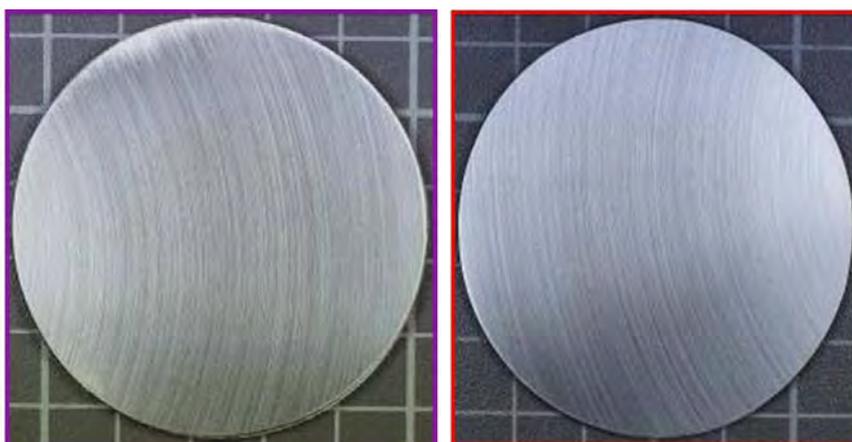


Abb. 72: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses des pH-Werts (lila: pH 4; rot: pH 6,5)

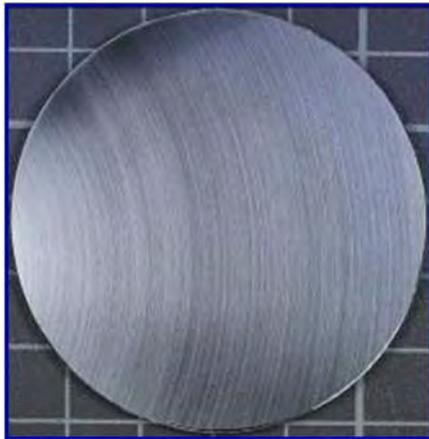


Abb. 73: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses des pH-Werts (blau: pH 9)

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass der pH-Wert keinen Einfluss auf die Korrosionsneigung der Systeme hat. Die Kurvenverläufe und die maximalen Stromdichten sind annähernd gleich. Er hat lediglich einen Einfluss auf das Ruhepotential und auf das Zersetzungspotential.

4.5.2.6. Untersuchung der Auswirkungen einer Vorbeanspruchung durch Langzeitauslagerungen auf den Werkstoff 1.4301^{/ **}*

Auf Basis der nachfolgenden Messreihen soll untersucht werden, ob sich die Korrosionsneigung, des in der Brau- und Getränkeindustrie überwiegend zum Einsatz kommenden Werkstoffes 1.4301 auf Grund technologisch notwendiger Reinigungs- und Desinfektionsprozesse, verändert.

Tab. 31: Reinigungsregime für die vorbeanspruchten Prüfkörper

Verfahren	Arbeitsschritte	Zeit [min]	Anzahl [1/Woche]
Grundreinigung	Vorspülen	2	0,5
	Heißlauge (80°C, 1 % (m/m))	20	
	Zwischenspülen	2	
	Salpetersäure (kalt; 0,5 % (v/v))	10	
	Nachspülen	2	
	Desinfektion	10	
Zwischenreinigung	Vorspülen	2	1
	Salpetersäure (kalt; 0,5 % (v/v))	10	
	Nachspülen	2	
	Desinfektion	10	
Zwischendesinfektion	Vorspülen	2	2
	Desinfektion	10	

Hierzu wird in der VLB Berlin an bemaßten Prüfkörpern (200 mm x 200 mm x 2 mm) ein definiertes CIP-/ SIP-Aufkommen innerhalb eines Jahres mit 50 Produktionswochen in Form des Auftrags eines Rieselfilmes simuliert (s. Tab. 31).

Zwischen den Reinigungszyklen werden die Prüfkörper bei 4°C in Vollbier hell ausgelagert. Für das Desinfektionsintervall wurden auf der Grundlage von Vorversuchen und den daraus ableitbaren Zehrungseffekten 10 Minuten festgelegt (s. Anhang, Abb. 87). Die FAC-/ ClO₂- und Chloridkonzentrationen der verwendeten Desinfektionsmedien und der damit verbundene Kennzeichnungszusatz der Versuchsreihen sind in Tab. 32 dargestellt.

Tab. 32: Kennzeichnungszusatz und Konzentrationen der relevanten chemischen Parameter der verwendeten Desinfektionsmedien

Kennzeichnungszusatz	FAC/ClO ₂ -Konz. in [mg/L]	Chlorid-Konz. in [mg/L]
5 – 50	5	50
10 – 100	10	100

Nach Anlieferung der Prüfkörper an der BAM werden diese mittels Schlagschere in kleinere Stücke zerschnitten und elektrochemischen Polarisationsversuchen und Ruhepotentialmessungen unterzogen. Um eventuelle Einflüsse der Vorbeanspruchung auf die Oberfläche (Passivschicht) feststellen zu können, erfolgt vor den elektrochemischen Versuchen keine besondere Vorbereitung der Prüfkörper, wie zum Beispiel das Schleifen der Oberflächen. Sie werden ausschließlich mit Ethanol und Aceton von Fett und anderen Verschmutzungen befreit.

4.5.2.6.1. Vorbeanspruchung mit ECA-Anolyt

Die verwendete Desinfektionslösung für die in Desinfektionsmedium 4 ausgelagerten Prüfkörper entspricht der Desinfektionslösung der Versuchsreihe A-G-4-4-StHW. Hierbei handelt es sich um Desinfektionsmedium 4, das mit StHW auf eine FAC-Konzentration von 30 mg/L ausgemischt wird.

Zum Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen werden weitere Polarisationsversuche an Prüfkörpern aus dem Werkstoff 1.4301 derselben Charge mit nicht beanspruchten Oberflächen durchgeführt. Auch hier finden die Polarisationsversuche an unbehandelten Oberflächen statt. Weiterhin werden Messungen am Werkstoff 1.4301 einer anderen Charge nach den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Tab. 33 zeigt die Bezeichnung der Versuchsreihen und stellt die besonderen Merkmale der einzelnen Versuchsreihen gegenüber.

Tab. 33: Beschreibung der Versuchsreihen mit Desinfektionsmedium 4

Bezeichnung	Bemerkungen
A-NB-4-4-StHW-Langzeitauslagerung_5-50	ausgelagert; FAC=5 mg/L; Cl ⁻ =50 mg/L nicht angeschliffen!; gereinigt
A-NB-4-4-StHW-Langzeitauslagerung_10-100	ausgelagert; FAC=10 mg/L; Cl ⁻ =100 mg/L nicht angeschliffen!; gereinigt
A-NB-4-4-StHW-unbeanspruchte-Oberfläche	nicht ausgelagert; gleiche Charge nicht angeschliffen!; gereinigt
A-NB-4-4-StHW-andere-Charge	nicht ausgelagert; andere Charge nicht angeschliffen!; gereinigt
A-G-4-4-StHW	nicht ausgelagert; gleiche Charge angeschliffen mit 320er Körnung; gereinigt

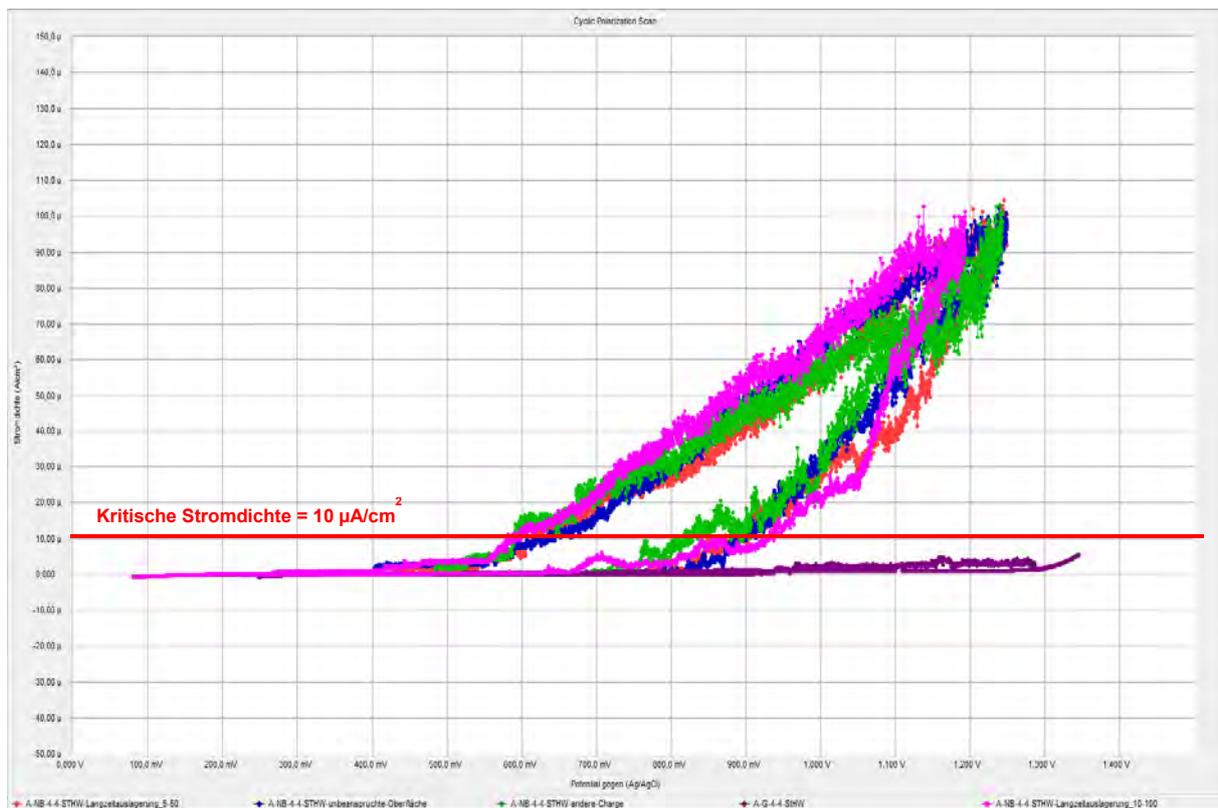


Abb. 74: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium 4 mit unterschiedlich behandelten Oberflächen und ggf. Auslagerung

Die Ergebnisse der Polarisationsversuche der zuvor beschriebenen Versuchsreihen sind beispielhaft in Abb. 74 dargestellt.

Das Diagramm zeigt, dass die Beanspruchung durch die Langzeitauslagerungen im ECA-Anolyt keinen Einfluss auf den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven und somit auf die kritischen und die Repassivierungspotentiale hat.

Die Kurvenverläufe lassen keine Unterscheidung der, mit den verschiedenen FAC- und Chloridkonzentrationen vorbeanspruchten, Prüfkörper zu. Weiterhin ist keine Differenzierung der künstlich gealterten Prüfkörper von den unbeanspruchten Prüfkörpern sowie von den Prüfkörpern einer anderen Charge möglich. Alle vier Kurven der Versuchsreihen mit den ungeschliffenen Oberflächen (rot, blau, grün und lila), egal ob vorbelastet oder nicht, verlaufen annähernd deckungsgleich. Es ist keine deutliche Verschiebung der Kurvenverläufe oder frühzeitige Aktivierung der Systeme zu erkennen. Aus diesem Grund liegen die kritischen Lochkorrosionspotentiale und die Repassivierungspotentiale sehr dicht beieinander.

Tab. 34: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit unterschiedlich behandelten Oberflächen in ECA-Anolyt

Messreihe	FAC in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E _{Krit} in [mV]	E _{Rep} in [mV]
A-NB-4-4-StHW-Langzeitauslagerung 5-50	30	230	305	860	635 *
A-NB-4-4-StHW-Langzeitauslagerung 10-100	30	220	300	920	570 *
A-NB-4-4-StHW-unbeanspruchte-Oberfläche	30	230	410	860	595 *
A-NB-4-4-StHW-andere-Charge	30	230	400	930	570 *
A-G-4-4-StHW	30	215	315	-	-

Die Potentiale sind in Tab. 34 zusammenfassend dargestellt. Bei der Polarisation in anodische Richtung überschreiten die Kurven die kritische Stromdichte von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei ca. 900 mV. Noch vor dem Erreichen des Umkehrpunktes der Polarisationsrichtung wird das Zersetzungspotential überschritten, was eine genaue Bestimmung der Repassivierungspotentiale unmöglich macht. Allerdings zeigen die Kurvenverläufe keine wesentliche Reaktion auf das Überschreiten des Zersetzungspotentials. Somit hat der Anstieg der Stromdichte, der aus der Sauerstoffentwicklung resultiert, nur einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Gesamtstromdichte und somit auf das Repassivierungspotential. Dennoch sind die Repassivierungspotentiale nicht als Absolutwerte anzusehen sondern per se kritisch zu hinterfragen. Da aber alle vier Kurven, aufgrund ihrer Gleichheit, denselben Einfluss durch die Wasserzersetzung widerspiegeln, ist eine Vergleichbarkeit gegeben. Die Repassivierungspotentiale liegen bei ca. 600 mV.

Das Erscheinungsbild der Korrosion auf den Prüfkörpern nach den Versuchen lässt ebenfalls keine Unterscheidung zu (Abb. 75 bis Abb. 77).



Abb. 75: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (rot: A-NB-4-4-StHW-Lang.ausl.-5-50; magenta: A-NB-4-4-StHW-Lang.ausl.-10-100)



Abb. 76: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (blau: A-NB-4-4-StHW-unbeansprucht; grün: A-NB-4-4-StHW-andere Charge)

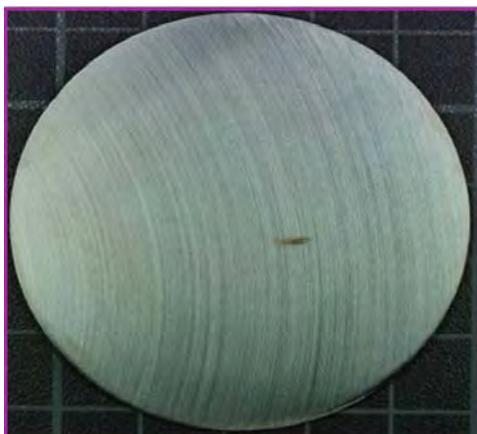


Abb. 77: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Desinfektionsmedium 4 zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung in ECA-Anolyt (lila: A-G-4-4-StHW)

Der sich aus den Flächen unter den Hysteresen ergebende Materialumsatz ist bei allen vier Kurven ebenfalls annähernd gleich. Anhand der elektrochemischen Polarisationsversuche lassen sich diese Versuchsreihen nicht voneinander unterscheiden. Die Abweichung der einzelnen Potentiale voneinander, sowie die Differenz der Kurvenverläufe liegt im Bereich der normalen Messwertstreuung. Somit hat die Vorbeanspruchung in Form von simulierten Reinigungszyklen keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Systeme.

Die Kurve der Versuchsreihe A-G-4-4-StHW unterscheidet sich sehr stark von den Kurven der im vorherigen Absatz beschriebenen Versuchsreihen. Hierbei handelt es sich um eine bei der Charakterisierung der Medien bereits beschriebene Versuchsreihe mit frisch angeschliffenen Prüfkörperoberflächen. Die Kurve verläuft sehr flach und bleibt im passiven Bereich. Während der Polarisation kommt es zu keinerlei Korrosionserscheinungen. Obwohl es sich hierbei um den gleichen Werkstoff der gleichen Charge handelt, ist eine deutliche Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit zu erkennen. Dieses Phänomen ist auf die Art der Oberflächenvorbehandlung zurückzuführen.

Die Ruhepotentiale der vier Versuchsreihen mit nicht geschliffenen Oberflächen, wie auch das Ruhepotential der Versuchsreihe A-G-4-4-StHW befinden sich in einem engen Potentialbereich. Durch die Betrachtung der Ruhepotentiale lassen sich die Versuchsreihen ebenfalls nicht voneinander unterscheiden. Sie lassen keine Aussage über die Beanspruchung bzw. über die Oberflächenvorbehandlung zu.

Die kritischen Lochkorrosionspotentiale liegen für die aktiven Systeme positiver als die ermittelten freien Korrosionspotentiale. Die Repassivierungspotentiale liegen unterhalb der kritischen Potentiale aber oberhalb der Ruhepotentiale. Trotz des gleichen Werkstoffes und der gleichen Charge unterscheiden sich die Ergebnisse der Prüfkörper mit den frisch angeschliffenen Oberflächen doch sehr stark von den Ergebnissen der Versuchsreihe mit den ungeschliffenen Prüfkörpern.

Die Oberflächenbeschaffenheit hat einen sehr erheblichen Einfluss auf die Bildung der Passivschicht und somit auf die Korrosionsneigung des Werkstoffes.

Zu erwarten wäre, dass die Prüfkörper mit den frisch angeschliffenen Oberflächen eine wesentlich schlechtere Korrosionsbeständigkeit zeigen als die Prüfkörper mit den nicht geschliffenen Oberflächen. Zwischen dem Schleifen und dem Start der elektrochemischen Versuche bleibt den Prüfkörpern nur sehr wenig Zeit eine

Passivschicht auszubilden. Die nicht geschliffenen Prüfkörper hingegen haben ausreichend Zeit eine schützende Passivschicht zu entwickeln.

Eine Erklärung hierfür könnte in den Versuchsparametern der elektrochemischen Untersuchungen zu finden sein. Aufgrund der langen Ruhepotentialmessung und der langsamen Polarisation in anodische Richtung bleibt den frisch angeschliffenen Prüfkörpern ausreichend Zeit, eine, aufgrund ihrer glatten, einheitlicheren Oberfläche, wesentlich dichtere und gleichmäßigere Passivschicht auszubilden im Vergleich zu den Prüfkörpern mit nicht geschliffener Oberfläche.

Eine gleichmäßige Passivschicht ist deutlich stabiler als eine ungleichmäßige Passivschicht. Dadurch ist die Korrosionsbeständigkeit der frisch angeschliffenen Prüfkörper in diesem Fall höher zu bewerten als die der nicht geschliffenen Prüfkörper.

Die Oberfläche der ungeschliffenen Prüfkörper weist aufgrund der nicht genau definierten Oberflächenstruktur und mitunter ungünstiger klimatischer Bedingungen während der Passivschichtbildung eine ggf. weniger dichte und fehlerfreie Passivschicht auf. Von Bedeutung sind hierbei bereits winzigen Einschlüsse sowie fertigungsbedingte Unebenheiten, Überwalzungen beziehungsweise Vertiefungen auf der Oberfläche. Unklare Lager- und Transportbedingungen sowie daraus resultierende Beschädigungen der Oberfläche spielen ebenfalls eine wesentliche Rolle für die Stabilität der Passivschicht.

Zur genauen Untersuchung der Korrosionsmechanismen und zur Beurteilung des Einflusses einer Vorbelastung auf die Werkstoffoberfläche werden von ausgewählten Prüfkörpern der verschiedenen Versuchsreihen metallografische Querschliffe angefertigt, die anschließend lichtmikroskopisch untersucht werden. Die Präparationsebene verläuft hierbei quer zur Oberfläche.

Die Abb. 78 und Abb. 79 zeigen beispielhaft die Oberflächen der Prüfkörper im Ausgangszustand (unbeansprucht und ungeschliffen), nach der Vorbeanspruchung in einer 5 – 50 Lösung (ungeschliffen) und eines nicht beanspruchten Prüfkörpers in geschliffenem Zustand. Die Werkstoffe der drei gezeigten Schlibbilder stammen aus ein und derselben Charge.

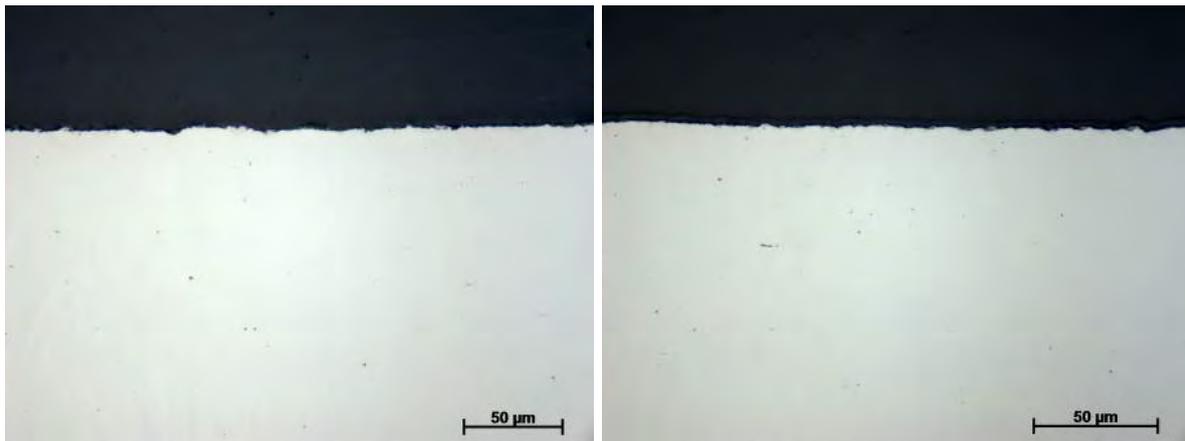


Abb. 78: Schliffbild einer Oberfläche im Anlieferungszustand (links) sowie einer vorbeanspruchten Oberfläche (rechts)

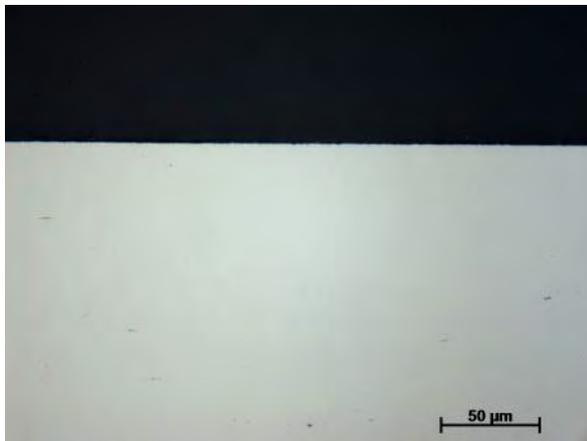


Abb. 79: Schliffbild einer geschliffenen Oberfläche

Die metallografischen Untersuchungen zeigen, dass eine Vorbeanspruchung keinen Einfluss auf die Beschaffenheit der Oberflächenstruktur hat. Die Oberflächenstruktur der durch die Langzeitauslagerungen künstlich gealterten Prüfkörper ähnelt der Oberflächenstruktur der unbeanspruchten Prüfkörper sehr. Sie lassen sich nicht voneinander unterscheiden. Beide Oberflächen sind rau und zeigen Mulden und Unebenheiten, die sich negativ auf die Passivschichtbildung auswirken.

Die angeschliffene Oberfläche ist im gleichen Maßstab dargestellt. Sie lässt sich eindeutig von den anderen beiden Oberflächen unterscheiden. Sie stellt sich wesentlich glatter dar. Mulden und Unebenheiten sind seltener und nicht so stark ausgeprägt, sodass sich mit ausreichend viel Zeit eine homogene Passivschicht ausbilden kann.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter diesen Versuchsbedingungen aufgrund der guten Deckschichtbildung bei den Prüfkörpern der Versuchsreihe mit den angeschliffenen Oberflächen, mit einer sehr guten

Korrosionsbeständigkeit zu rechnen ist. Das Korrosionsrisiko der Versuchsreihen mit den nicht geschliffenen Oberflächen ist höher. Für alle Versuchsreihen mit den ungeschliffenen Oberflächen ergeben sich in etwa gleich gute Korrosionsbeständigkeiten. Ein Einfluss der Langzeitauslagerungen auf die Korrosionsneigung des Werkstoffes konnte , im chlorhaltigen Medium, nicht nachgewiesen werden. Hieraus ergibt sich abschließend folgende Hauptaussage:

Wird eine gleichmäßige, homogene Oberfläche geschaffen, welche unter optimalen klimatischen Bedingungen ausreichend Zeit hat eine stabile, fehlerstellenfreie Passivschicht auszubilden, führt dies wiederum zu einer höheren Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes.

4.5.2.6.2. Vorbeanspruchung mit Chlordioxid

Sowohl während der Vorbeanspruchung an der VLB Berlin als auch bei den sich daran anschließenden elektrochemischen Untersuchungen wird ein anwendungsbereites Chlordioxidkonzentrat eingesetzt.

Die ClO_2 -Einsatzkonzentrationen sowie die assoziierten Chloridgehalte der Anwendungslösungen für die Vorbeanspruchung sind Tab. 32 zu entnehmen. Für die elektrochemischen Messungen wird das Konzentrat in Anlehnung an die Charakterisierung mit Standardhartwasser auf eine Chlordioxidkonzentration von 30 mg/L ausgemischt. Hieraus ergibt sich eine Chloridkonzentration im ausgemischten Medium von ca. 235 mg/L.

Untersucht werden die Prüfkörper der Versuchsreihen 5 – 50 und 10 – 100. Der Kennzeichnungszusatz ist äquivalent zu den Versuchsreihen mit ECA-Anolyt.

Zum Vergleich der Ergebnisse werden weitere elektrochemische Versuche an Prüfkörpern aus demselben Werkstoff einer anderen Charge mit nicht beanspruchten Oberflächen herangezogen. Auch hier finden die Polarisationsversuche, bis auf das Reinigen, an den unbehandelten Oberflächen statt.

Tab. 35 zeigt die Bezeichnung der Versuchsreihen und stellt die besonderen Merkmale der einzelnen Versuchsreihen gegenüber.

Tab. 35: Beschreibung der Versuchsreihen mit Chlordioxid

Bezeichnung	Bemerkungen
A-NB-5.1-4-StHW- Langzeitauslagerung_5-50	ausgelagert in ClO ₂ ; ClO ₂ =5 mg/L; Cl ⁻ =50 mg/L nicht angeschliffen!; gereinigt
A-NB-5.1-4-StHW- Langzeitauslagerung_10-100	ausgelagert in ClO ₂ ; ClO ₂ =10 mg/L; Cl ⁻ =100 mg/L nicht angeschliffen!; gereinigt
A-NB-5.1-4-StHW-andere-Charge	nicht ausgelagert; andere Charge nicht angeschliffen!; gereinigt
A-G-5.1-4-StHW	nicht ausgelagert; gleiche Charge angeschliffen mit 320er Körnung; gereinigt

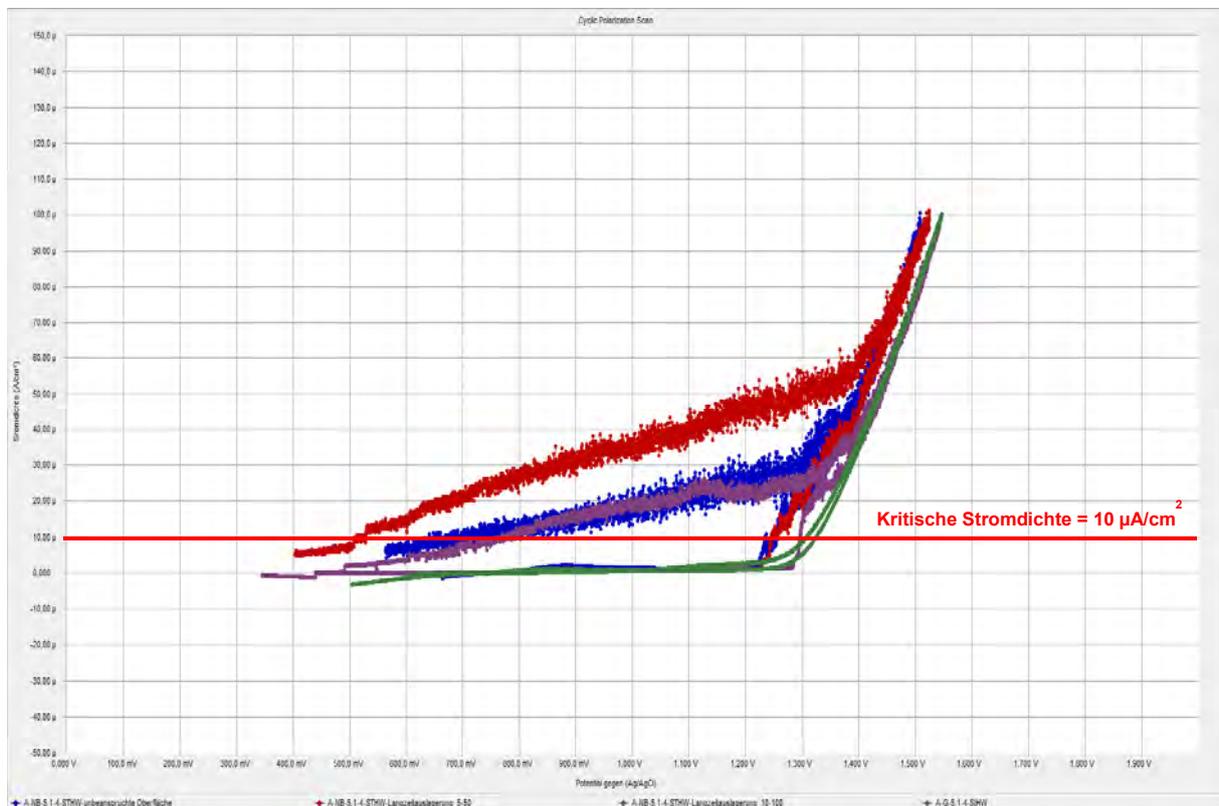


Abb. 80: Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes 1.4301 in Desinfektionsmedium Chlordioxid mit unterschiedlich behandelten Oberflächen und ggf. Auslagerung

Die Ergebnisse der Polarisationsversuche in Chlordioxid sind beispielhaft in Abb. 80 dargestellt. In Kombination mit der visuellen Bewertung der Prüfkörper (s. Abb. 81 und Abb. 82) wird ersichtlich, dass die Vorbeanspruchung durch die Langzeitauslagerungen in Chlordioxid keinen Einfluss auf den Verlauf der Stromdichte–Potential–Kurven und somit auf die kritischen und Repassivierungspotentiale hat.

Die Kurvenverläufe lassen keine Unterscheidung der, bei den verschiedenen ClO_2 - und Chloridkonzentrationen, beanspruchten Prüfkörper zu. Weiterhin ist keine Differenzierung der beanspruchten Prüfkörper von den unbeanspruchten Prüfkörpern möglich. Es ist keine signifikante Verschiebung der Kurvenverläufe oder frühzeitige Aktivierung der Systeme zu erkennen.

Bei der Polarisierung in anodische Richtung überschreiten die Kurven die kritische Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erst bei sehr hohen Potentialen. Das Zersetzungspotential wird weit überschritten, wodurch eine Bestimmung von kritischen und Repassivierungspotentialen unmöglich ist.

Anhand der Bilder sowie der Kurvenverläufe und Flächen unter den Hysteresen ist zu erkennen, dass der Anstieg der Stromdichte nicht nur durch die Wasserzersetzung hervorgerufen wird. Bei allen drei Versuchsreihen mit ungeschliffenen Prüfkörperoberflächen kommt es während der Polarisationsversuche zu einem ähnlichen korrosiven Materialumsatz. Da die drei Kurvenverläufe, aufgrund ihrer Gleichheit, denselben Einfluss durch die Wasserzersetzung erleben, können sie miteinander verglichen werden.

Ähnlich wie bei den Versuchsreihen im ECA-Anolyt lassen sich auch in Chlordioxid die Versuchsreihen anhand der elektrochemischen Polarisationsversuche nicht voneinander unterscheiden. Somit trifft die Aussage, dass die Vorbeanspruchung in Form von simulierten Reinigungszyklen keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Systeme hat auch für das Chlordioxid zu.



Abb. 81: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung – Teil I

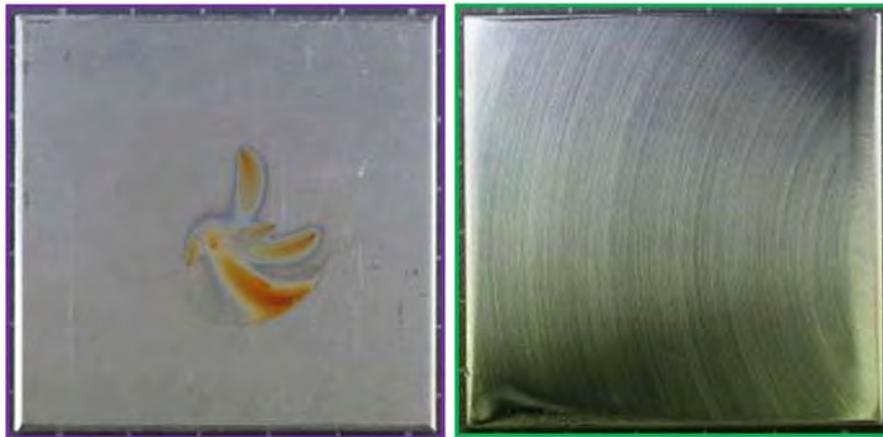


Abb. 82: Aussehen der Prüfkörperoberflächen nach den Polarisationsversuchen in Chlordioxid zur Darstellung des Einflusses der Vorbeanspruchung – Teil II

Der grüne Kurve steht für die Versuchsreihe mit geschliffenen Oberflächen. Sie zeigt einen wesentlich anderen Kurvenverlauf. Ein Überschreiten der kritischen Stromdichte wird zwar erfasst, jedoch bei noch anodischerem Potential im Vergleich zu den Versuchsreihen mit ungeschliffenen Prüfkörperoberflächen.

Weiterhin laufen beide Kurvenarme, Polarisation in anodische und Polarisation in kathodische Richtung, fast gleich. Die sich so ergebende Fläche unter der Hysterese ist minimal. Das Überschreiten der kritischen Stromdichte ist hier ausschließlich durch die Wasserzerersetzung bedingt. Während der Polarisationsversuche kommt es zu keinerlei Korrosionserscheinungen. Die angeschliffenen Oberflächen lassen eine deutliche Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit erkennen.

Dieses Verhalten ist, wie bereits zuvor bei den Versuchen im ECA–Analyt beschrieben, auf die verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen und die Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die ermittelten Potentiale der Versuchsreihen zur Vorbeanspruchung mit Chlordioxid sind in der nachstehenden Tab. 36 zusammengefasst.

Tab. 36: Mittels der elektrochemischen Messungen ermittelte, mittlere Potentiale der Versuchsreihen mit unterschiedlich behandelten Oberflächen in Chlordioxid

Messreihe	ClO ₂ in [mg/L]	Chlorid in [mg/L]	OCP in [mV]	E _{Krit} in [mV]	E _{Rep} in [mV]
A-NB-5.1-4-StHW-Langzeitauslagerung_5-50	30	235	575	n. b.	n. b.
A-NB-5.1-4-StHW-Langzeitauslagerung_10-100	30	235	590	n. b.	n. b.
A-NB-5.1-4-StHW-andere-Charge	30	235	755	n. b.	n. b.
A-G-5.1-4-StHW	30	235	785	-	-

Durch die Betrachtung der Ruhepotentiale lassen sich die Versuchsreihen voneinander unterscheiden. Eine Alterung der Werkstoffoberfläche hat einen Einfluss auf die Ruhepotentiale. Allerdings ist es nicht möglich festzustellen, in welchem Medium die Vorbelastung stattgefunden hat. Es kann lediglich festgestellt werden, ob eine Vorbelastung stattgefunden hat oder nicht.

Die Mittelwerte der Ruhepotentiale der zwei Versuchsreihen mit den vorbelasteten Prüfkörpern sind annähernd gleich (ca. 580 mV). Die Ruhepotentiale der unbeanspruchten und angeschliffenen Versuchsreihen liegen bei ca. 750 mV bis 800 mV. Im Vergleich zu den Potentialen der vorbelasteten Prüfkörper sind sie um ca. 200 mV in anodische Richtung verschoben.

Die unbeanspruchten und frisch angeschliffenen Oberflächen sind noch sehr reaktiv, wodurch eine merkliche Anfangsreaktion stattfindet und sich eine dichte Passivschicht ausbildet. Diese Schicht sorgt für einen Potentialveredelung mit hohen Ruhepotentialen.

Aufgrund ihrer in kathodische Richtung verschobenen Ruhepotentiale könnte der Eindruck entstehen, dass die vorbeanspruchten Prüfkörper eine höhere Korrosionsbeständigkeit zeigen als die unbeanspruchten Prüfkörper. Die Verschiebung der Ruhepotentiale in kathodische Richtung ist aus korrosionstechnischer Sicht als günstig anzusehen. Aber ob die Korrosionsbeständigkeit in diesem Fall wirklich erhöht wird, ist fraglich. Dies gilt nämlich nur, wenn die kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale nicht in kathodische Richtung verschoben werden. Nur in diesem Fall wird die Differenz zwischen diesen Potentialen erhöht. Eine Erhöhung der Potentialdifferenz kann aber nicht nachgewiesen werden.

Auch wenn die Kurvenverläufe der beanspruchten und der unbeanspruchten Prüfkörper im obigen Diagramm annähernd gleich verlaufen und vermuten lassen, dass die kritischen Lochkorrosions- und Repassivierungspotentiale ebenfalls annähernd gleich bleiben, kann diese Aussage im vorliegenden Fall, aufgrund des Überschreitens des Zersetzungspotentials, nicht mit Sicherheit bestätigt werden.

5. Ergebnistransfer in die Wirtschaft

5.1. Umgesetzte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
A) Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Das Forschungsvorhaben soll einleitend den Vertretern aus Wissenschaft & Forschung vorgestellt und die resultierenden Ergebnisse fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden.	A 1) Vorstellung des Projekts & Diskussion der geplanten Arbeiten	Oktober 2013
		A 2) Vorstellung der ersten erzielten Ergebnisse & Diskussion der Arbeitsschritte für den Zeitraum (September 2013 - Juli 2014)	August 2014
		A 3) Vorstellung der erzielten Ergebnisse & Diskussion der Arbeitsschritte für den Zeitraum (August 2014 - Februar 2015)	März 2015
		A 4) Vorstellung der erzielten Ergebnisse (März 2015 - August 2015), Diskussion & Zusammenfassung des F&E-Vorhabens	September 2015

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
B) VLB-Newsletter Technisch-wissenschaftliche Ausschüsse (TWA) Brauerer Forum	Die Umsetzung des Forschungsvorhabens soll zu Beginn rasch und umfassend gegenüber der Wirtschaft publiziert werden.	B 2) Vorstellung des Projekts über die Fachzeitschrift "BrauererForum" (VLB-Verlag)	August 2014

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
C) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Fachveranstaltungen	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten im Zeitraum (September 2013 - August 2014) in einem Poster auf der EUROCORR 2014, Pisa, Italien	September 2014
		Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten im Zeitraum (September 2013 - September 2014) in einem Fachvortrag 101. VLB-Oktobertagung (28. bis 29.09.2014)	September 2014
		Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten im Zeitraum (September 2013 - November 2014) in einem Fachvortrag GFKORR Arbeitskreis "Schadensuntersuchung" 02.12.2014, Frankfurt a.M.	Dezember 2014
		Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten im Zeitraum (September 2013 - März 2015) in einem Fachvortrag GFKORR Arbeitskreis "Einstieg in die Korrosion" 16.04.2015, Frankfurt a.M.	April 2015
		Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten im Zeitraum (September 2013 - Mai 2015) in einem Fachvortrag Brewing Conference Bangkok 2015, 14.-16.06.2015, Bangkok, Thailand	Juni 2015
		Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse auf der EUROCORR 2015, 08.-10.09.2015 Graz, Österreich	September 2015

5.2. Geplante Transfermaßnahmen nach Beendigung des Projekts

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
D) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Veröffentlichungen in: Brewing Science, Journal of the ASBC, Journal of the IBD Corrosion Science, Electrochimica acta etc.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Vorstellung des Projekts & der Ergebnisse der Arbeiten in einer Fachpublikation in der Brewing Science	Oktober 2015

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
E) VLB-Newsletter	Der Abschluss des Forschungsvorhabens soll rasch und umfassend gegenüber der Wirtschaft publiziert werden.	E 1) Informationen zur Verfügbarkeit des Abschlussberichts im Internet via VLB-Newsletter und VLB-Homepage	November 2015

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
F) Bereitstellung des Abschlussberichts	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bereitstellung des Abschlussberichts im Internet über die Homepages der beteiligten Projektpartner (BAM & VLB)	November 2015

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
G) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Fachveranstaltungen	Weiterbildung von Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Zusammenfassung der Ergebnisse in einem Fachvortrag auf einer VLB-Fachveranstaltung	März 2016

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
H) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Veröffentlichungen in: Getränke- & Brauindustrie, BRAUWELT, Brewing Science Corrosion Science, Electrochimica acta etc.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse in gemeinsamen Fachpublikation(en)	ab November 2015

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
I) Transfer der Projektergebnisse in die Industrie über Beratungstätigkeiten der VLB als sachverständiger Dritter	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Forschungsergebnisse werden in die Beratungstätigkeiten der VLB zum Thema "Einsatz vor-Ort erzeugter, chlorbasierter Desinfektionsmedien" integriert	ab 2016

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
J) Transfer der Projektergebnisse als Lehrinhalte in den Studiengang Brauwesen der TU Berlin sowie der VLB-Weiterbildungsmaßnahmen für Vertreter der Brau- & Getränkeindustrie	Aus- und Weiterbildung von (zukünftigen) Mitarbeitern von KMU ohne eigene Forschungskapazitäten	Forschungsergebnisse werden in die Aus- & Weiterbildungstätigkeiten der VLB zum Thema Reinigung, Desinfektion, CIP integriert	ab 2016

Maßnahme	Zielstellung	Rahmen	Zeitraum
K) Dissertation	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse zuzüglich weiterführender nicht projektbezogener Untersuchungen in einer wissenschaftlichen Arbeit (Dissertation) durch Herrn Stefan Reimann (VLB)	2017/18

6. Literatur

- Adams, L. C. et al.**
Inorg. Chem., Vol. 31, No. 17, S. 3534-3541, **1992**
- Agius, G.; Burkeen, S. und Mynatt, J.**
MBAA TQ, Vol. 41, S. 42-44, **2004**
- Al-Haq, M.; Sugiyama, J. und Isobe, S.**
Food Sci. Technol. Res., Vol. 11, Nr. 2, S. 135-150, **2005**
- Back, W.**
BRAUWELT, Nr. 24-25, S. 766-777, **2003**
- Bessems, E.**
Desinfektionsmittel für die Lebensmittel- und Veterinärhygiene
BEHR`S VERLAG GmbH & Co. KG, 1. Auflage, **2003**
- Bode, U.**
Chemie Ingenieur Technik, Vol. 78, Nr. 11, 1615-1622, **2006**
- Bolyard, M. und Snyder Fair, P.**
Environ. Sci. Technol., Vol. 26, No. 8, S. 1663-1665, **1992**
- Briggs, D. E.**
Brewing Science and Practise
Woodhead publishing limited, Cambridge England, **2004**
- Czechowski, M.H. und Banner, M.**
MBAA TQ, Vol. 29, S. 86-88, **1992**
- DIN EN 16056**
Influence of metallic materials on water intended for human consumption – Method to evaluate the passive behavior of stainless steels
- DIN EN ISO 17475**
Korrosion von Metallen und Legierungen – Elektrochemische Prüfverfahren – Leitfaden für die Durchführung potentiostatischer und potentiodynamischer Polarisationsmessungen (ISO 17475:2005+Cor. 1:2006); Deutsche Fassung **2008**
- Dirksen, J.**
MBAA TQ, Vol. 40, No. 2, 111-113, **2003**
- Glas, K. et al**
BRAUWELT, Nr. 27, S. 720-722, **2007**
- Gordon, G. et al.**
Journal AWWA, S. 89-97, **1993**
- Hoigne, J. und Bader, H.**
Wat. Res., Vol. 28, No. 1, S. 45-55, **1994**

Hricova, D. et al.

Journal of Food Protection, Vol. 71, No. 9, S. 1934-1947, **2008**

Kunigk, L. et al.

Braz. J. Food Technol., Vol. 11, No. 2, S. 153-158, **2008**

Kunzmann, Ch. und Ahrens, A.

BRAUWELT, Nr. 21, S. 551-554, **2007**

Laycock, N.J

Corrosion Science, Vol.39, **1997**

Len, S.-V. et al.

J. Agric. Food Chem., Vol. 50, Nr. 1, S. 209-212, **2002**

Manger, H.-J.

BRAUWELT, Nr. 21, 606-611, **2006**

Manger, H.-J.

Armaturen, Rohrleitungen, Pumpen, Wärmeübertrager und CIP-Anlagen in der Gärungs- und Getränkeindustrie
VLB Berlin PR- und Verlagsabteilung, 1. Auflage, **2013**

Masschelein, W. J.

Chlorine Dioxide – Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds
ANN ARBOR SCIENCE PUBLISHER INC., **1979**

Merkblatt 893 Edelstahl

Rostfrei für die Wasserwirtschaft

Moayed, M.H.

Materials and Corrosion, Vol. 56, No.1, 39-43, **2005**

Nowell, L. H. und Hoigne, J.

Wat. Res., Vol. 26, No. 5, S. 593-598, **1992**

Nowell, L. H. und Hoigne, J.

Wat. Res., Vol. 26, No. 5, S. 599-605, **1992**

Oomori, T. et al.

ANALYTICAL SCIENCE, Vol. 16, S. 365-369, **2000**

Reichau, U.

Werkstoffe und Korrosion, Vol. 43, S. 520-526, **1992**

Roeske, W. und Müller, Ch.

BRAUWELT, Nr. 11, S. 287-292, **2003**

Scheidegger, R.

Werkstoffe und Korrosion, Vol. 31, 387-393, **1980**

Tan, H. et al.

Journal of Food Science, Vol. 52, No. 6, S. 1704-1711, **2011**

Trinkwasser-Verordnung

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
Ausfertigungsdatum: **21.05.2001**

Vollmer, T.

Materials and Corrosion, Vol. 46, 92-97, **1995**

White, C.

Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants
John Wiley & Sons, Inc., 4. Auflage, **1999**

Wildbrett, G.

Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie
BEHR`S Verlag GmbH & Co. KG, 1. Auflage, **1996**

Wolf, D.

Probleme und Perspektiven der Nutzung elektrodiaphragmatisch
hergestellter Desinfektionsmittel
Dissertation, Fakultät III: Prozesswissenschaften, TU Berlin, **2009**

Yang, Q.

Electrochimica Acta, Vol. 45, S. 3927-3937, **2000**

7. Anhang

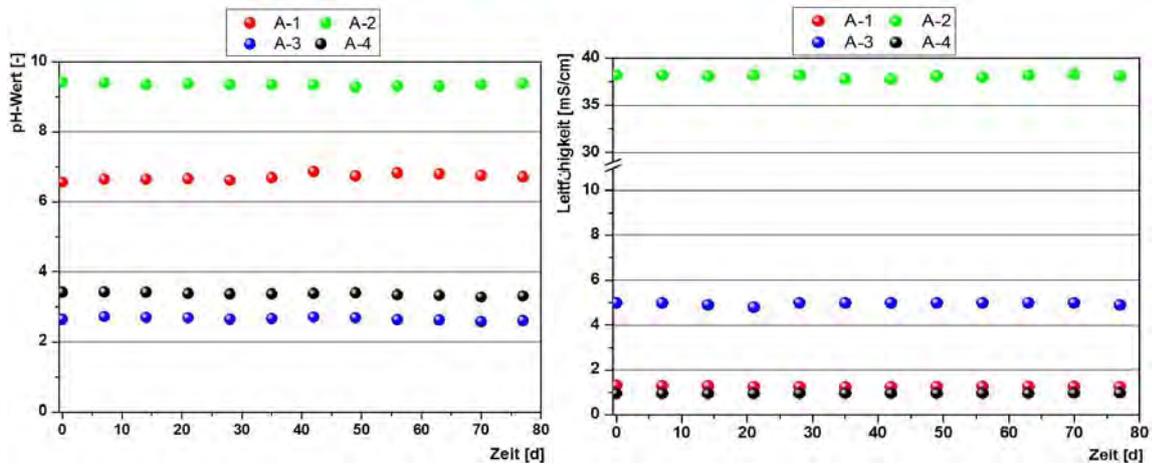


Abb. 83: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil I

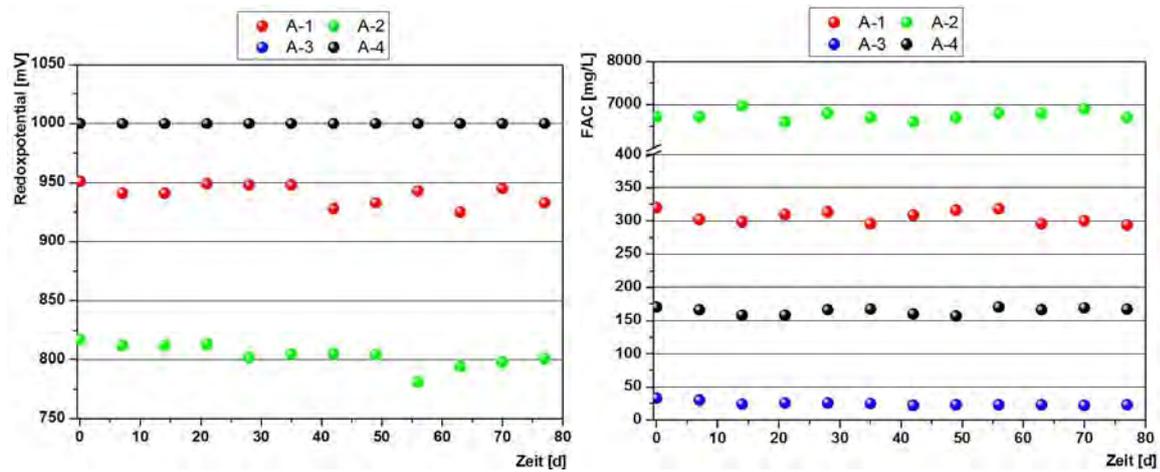


Abb. 84: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil II

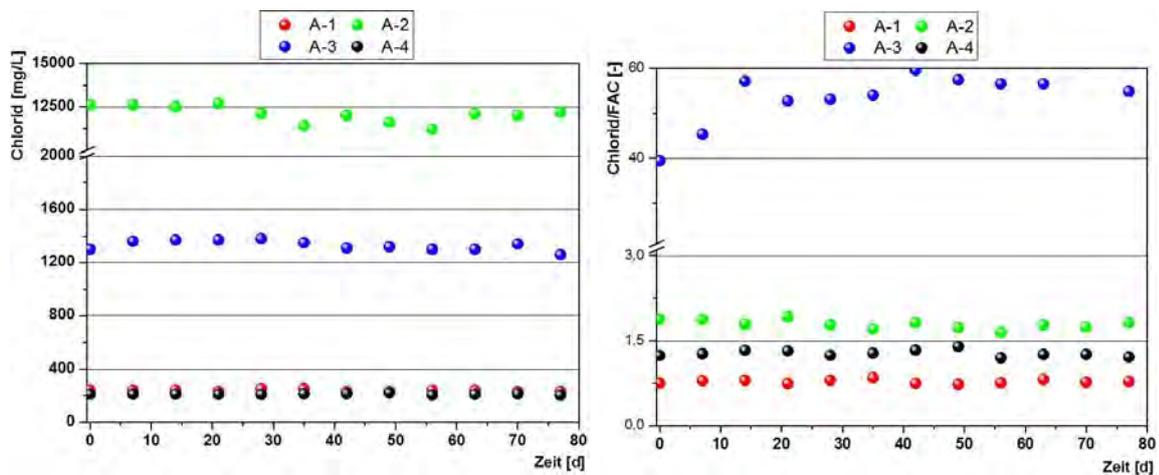


Abb. 85: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Anolyten – Teil III

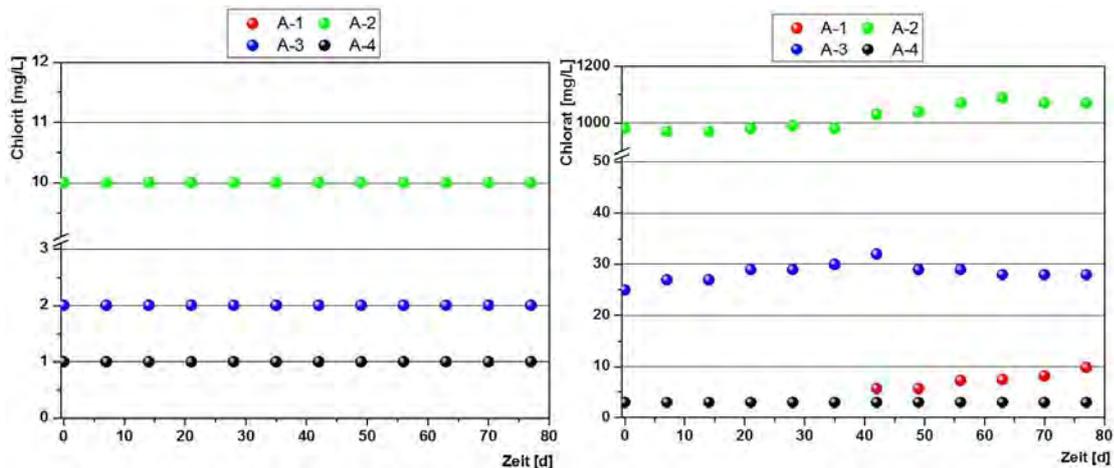


Abb. 86: Untersuchungen zur Lagerstabilität von ECA-Analyten – Teil IV

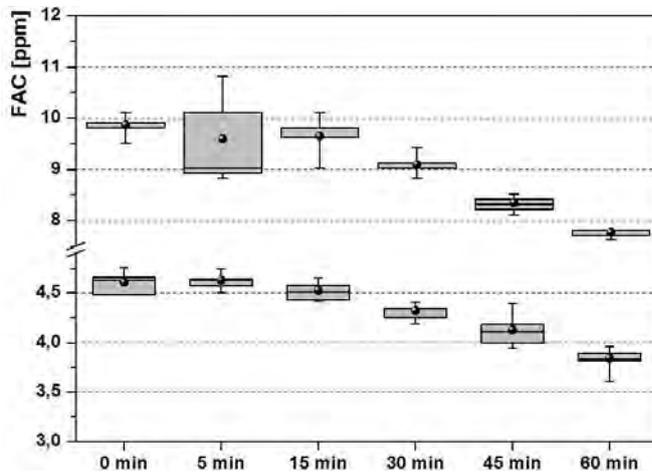


Abb. 87: Untersuchungen zum Zehrungsverhalten von Desinfektionsmedium 4 bei der Vorbeanspruchung der Prüfkörper des Werkstoffes 1.4301 mit den Konzentrationen 5 und 10 mg FAC/ L (n = 15; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median)

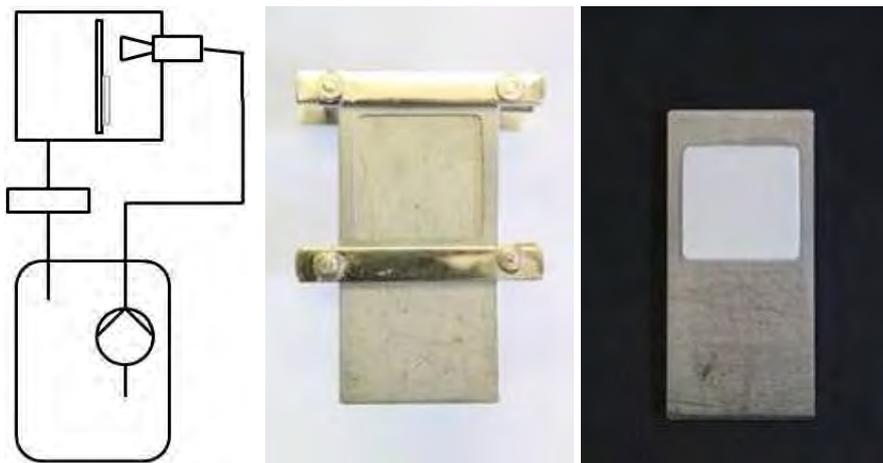


Abb. 88: Schematische Darstellung des Laborteststands für die Methodenentwicklung zur Herstellung einer reproduzierbaren, anorganischen Standardverschmutzung (links); Prüfkörper mit Schablone (Mitte); Prüfkörper mit Standardverschmutzung (rechts)

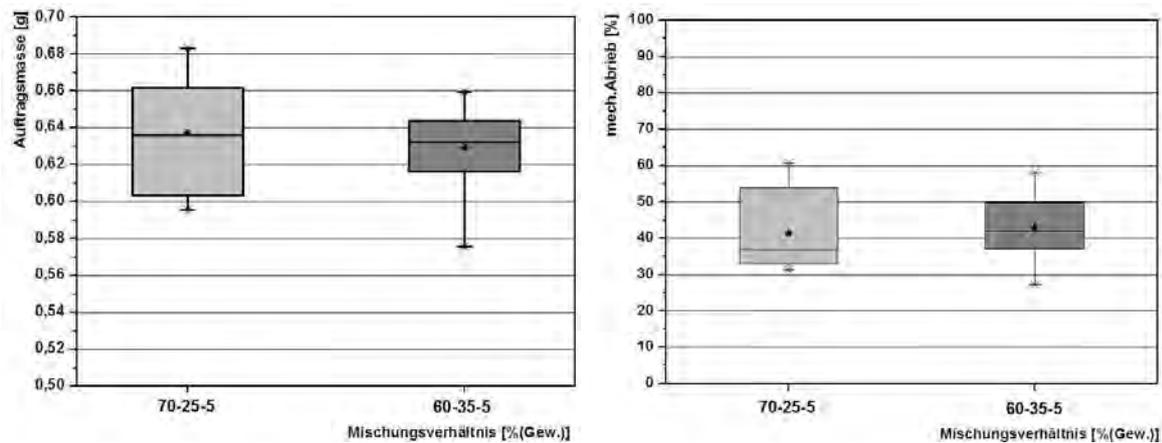


Abb. 89: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung (links) sowie zu deren Persistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm (rechts) bei ausgewählten CaSO_4 / CaCO_3 / CaC_2O_4 -Mischungsverhältnissen ($n = 13$; Boxplot = 25%- und 75%-Quartil; Whisker = Min- und Max-Werte; Punkt = Mittelwert; Balken = Median)

Tab. 37: Statistische Auswertung der Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung (links) sowie zu deren Persistenz gegenüber mechanischer Beanspruchung in einem Wasser-basierten Rieselfilm (rechts) bei ausgewählten CaSO_4 / CaCO_3 / CaC_2O_4 -Mischungsverhältnissen

Stichprobenumfang (n)	13	Stichprobenumfang (n)	13
David-Test ($\alpha = 0,05$)		David-Test ($\alpha = 0,05$)	
S_U	2,67	S_U	2,67
S_O	3,685	S_O	3,685
Ergebnis: 70-25-5	2,67	Ergebnis: 70-25-5	2,704
60-35-5	3,43	60-35-5	2,985
Nalimov-Test ($\alpha = 0,05$)		Nalimov-Test ($\alpha = 0,05$)	
$q_{\text{krit.}}$	1,895	$q_{\text{krit.}}$	1,895
Ergebnis: 70-25-5	1,469	Ergebnis: 70-25-5	1,881
60-35-5	1,294	60-35-5	1,533

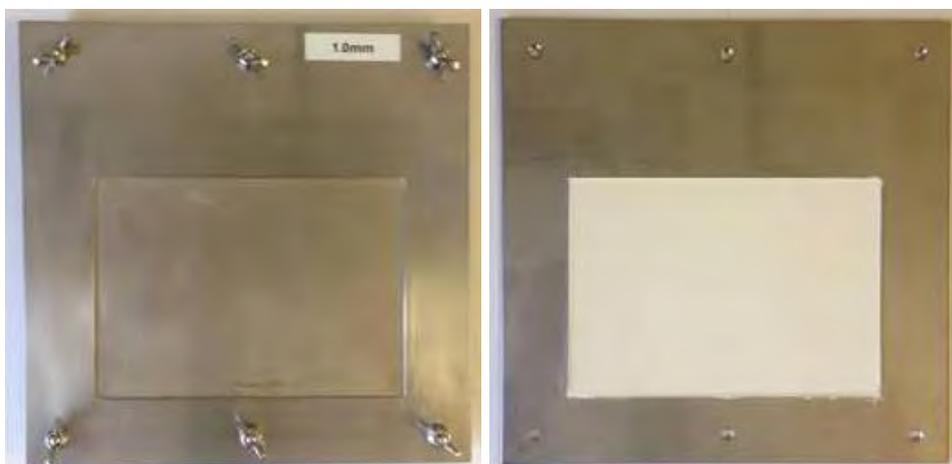


Abb. 90: Darstellung der Prüfkörper mit Schablone (links) und Standardverschmutzung (rechts) mit der Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm

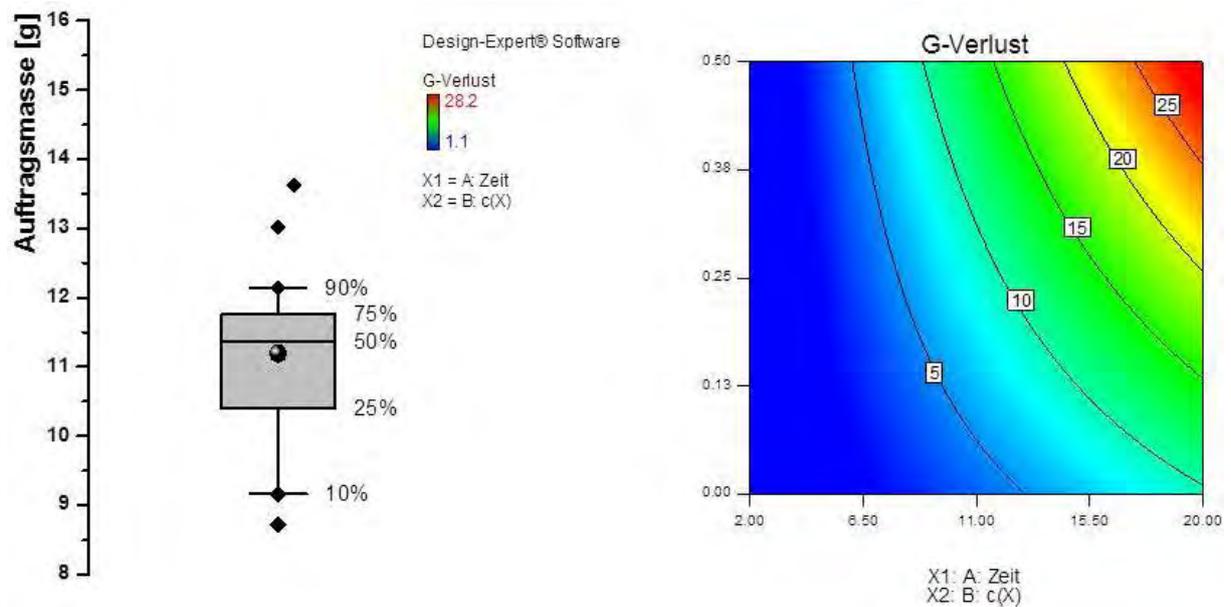


Abb. 91: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung bei Scale up des Prüfkörpers auf die Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm (links) sowie Modellierung der Reinigungswirkung eines sauren Industriereinigers auf der Basis von H_3PO_4/HNO_3 in Abhängigkeit der variablen Faktoren Zeit und Konzentration (in % (v/v)) bei $T = 15^\circ C$ (rechts)

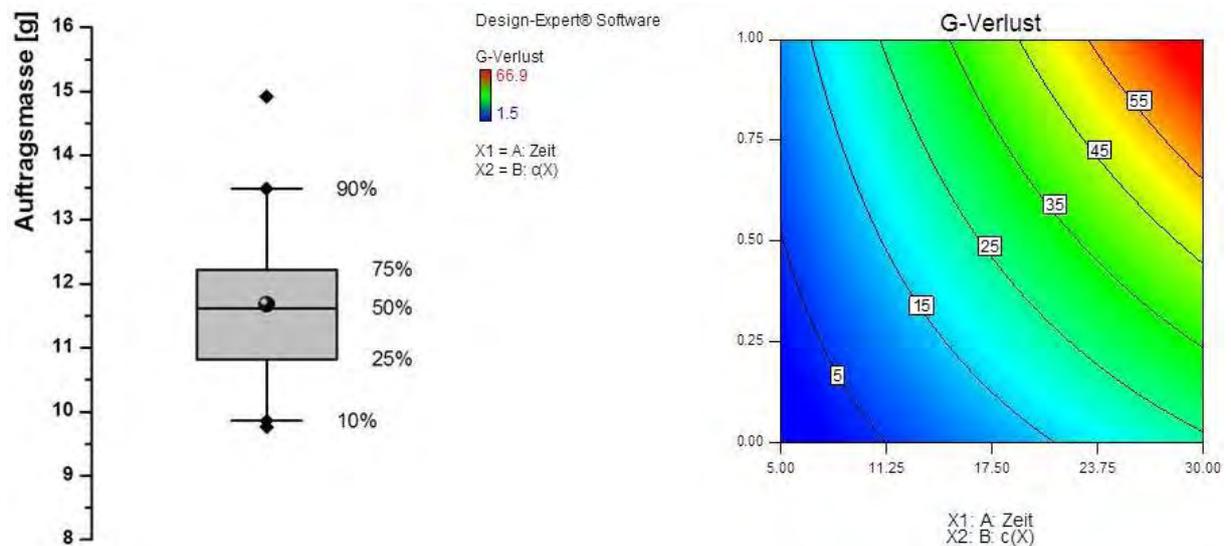


Abb. 92: Ergebnisse zur gravimetrischen Reproduzierbarkeit der anorganischen Standardverschmutzung bei Scale up des Prüfkörpers auf die Bemaßung 200 mm x 200 mm x 2 mm (links) sowie Modellierung der Reinigungswirkung eines sauren Industriereinigers auf der Basis von HNO_3 in Abhängigkeit der variablen Faktoren Zeit und Konzentration (in % (v/v)) bei $T = 15^\circ C$ (rechts)

Tab. 38: Matrix der zentral zusammengesetzten Versuchspläne

Medien:	Reiniger A (H ₃ PO ₄ / HNO ₃)	Medien:	Reiniger B (HNO ₃)
Einflussgrößen:	Temperatur [° C] → 15 Konz. [% (v/v)] → 0 – 1,0 Einwirkzeit [min] → 2 – 20	Einflussgrößen:	Temperatur [° C] → 15 Konz. [% (v/v)] → 0 – 1,5 Einwirkzeit [min] → 5 – 30
Zielgröße:	Gewichtsverlust [% (m/m)]	Zielgröße:	Gewichtsverlust [% (m/m)]

Tab. 39: Übersicht zu den Faktorstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: Reiniger A; rechts: Reiniger B)

V-Nr.	Faktor I: Zeit [min]	Faktor II: c(X) [% (v/v)]	Zielgröße:	V-Nr.	Faktor I: Zeit [min]	Faktor II: c(X) [% (v/v)]	Zielgröße:
1	5	1	G-Verlust [% (m/m)]	1	17,5	0	G-Verlust [% (m/m)]
2	11	0,6		2	5	1	
3	24	0,25		3	17,5	0,5	
4	11	0,25		4	17,5	1,5	
5	11	0		5	17,5	0,5	
6	11	0,25		6	5	0	
7	11	0,25		7	30	0	
8	20	0		8	2	0,5	
9	2	0		9	30	1	
10	2	0,25		10	17,5	0,5	
11	2	0,5		11	17,5	0,5	
12	11	0,25		12	17,5	0,5	
13	17,5	0,5		13	35	0,5	

Tab. 40: Übersicht zum Stichprobenumfang und statistische Auswertung auf Normalverteilung und Ausreißer der einzelnen Messreihen innerhalb des Hauptversuchs

Stichprobenumfang (n)	10 + (2)	
Signifikanzniveau (α)	0,01	
David-Test:		
S _U	2,670	
S _O	3,685	
Nalimov-Test:		
q _{crit}	2,294	
	David-Test	Nalimov-Test
t = 5 min		
SR B; 0,5 % (v/v)	2,950	1,709
SR B; 1,5 % (v/v)	3,170	1,550
PES; 0,5 % (v/v)	3,234	1,494
PES; 1,5 % (v/v)	2,970	1,537
A-1; 10 mg FAC/ L	2,921	1,872
t = 10 min		
SR B; 0,5 % (v/v)	3,199	1,886
SR B; 1,5 % (v/v)	3,169	1,586
PES; 0,5 % (v/v)	3,488	1,601
PES; 1,5 % (v/v)	2,528	1,502
A-1; 10 mg FAC/ L	2,753	1,580
t = 20 min		
SR B; 0,5 % (v/v)	3,162	2,181
SR B; 1,5 % (v/v)	2,936	0,999
PES; 0,5 % (v/v)	2,620	1,282
PES; 1,5 % (v/v)	3,473	1,899
A-1; 10 mg FAC/ L	2,889	2,086

Tab. 41: Modellierung Wirksamkeit - Matrix der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: ECA-Anolyt, rechts: Chlordioxid)

Medien:	Anolyt (A-1)	Medien:	Chlordioxid (ClO2-1)
Einflussgrößen:	Temperatur [° C] → 10 – 50 FAC [ppm] → 0 – 25 pH-Wert [-] → 3 – 9 Einwirkzeit [min] → 5 Inaktivierung mit Natriumthiosulfat	Einflussgrößen:	Temperatur [° C] → 10 – 50 ClO ₂ [ppm] → 0 – 12,5 pH-Wert [-] → 3 – 9 Einwirkzeit [min] → 5 Inaktivierung mit Natriumthiosulfat
Zielgröße:	R-Wert (MLK) [-]	Zielgröße:	R-Wert (MLK) [-]
C₀ [mL⁻¹]	VR 1 – 5: → 3,45*10 ⁵ VR 6 – 10: → 1,36*10 ⁶ VR 11 – 15: → 1,32*10 ⁶ VR 16 – 20: → 3,69*10 ⁵	C₀ [mL⁻¹]	VR 1 – 5: → 2,50*10 ⁶ VR 6 – 10: → 1,21*10 ⁶ VR 11 – 15: → 1,24*10 ⁶ VR 16 – 20: → 8,90*10 ⁵

Tab. 42: Modellierung Wirksamkeit - Übersicht zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb der zentral zusammengesetzten Versuchspläne (links: ECA-Anolyt, rechts: Chlordioxid)

V-Nr.	Faktor I: pH-Wert [-]	Faktor II: FAC [ppm]	Faktor III: Temp. [°C]	V-Nr.	Faktor I: pH-Wert [-]	Faktor II: ClO ₂ [ppm]	Faktor III: Temp. [°C]
1	6	12,5	50	1	6	7,5	50
2	6	0	30	2	6	7,5	30
3	8	5	20	3	4	5	50
4	6	12,5	30	4	8	5	10
5	9	12,5	30	5	6	7,5	30
6	6	25	30	6	6	7,5	30
7	4	5	20	7	8	10	50
8	8	20	20	8	6	7,5	30
9	4	20	40	9	4	10	50
10	6	12,5	10	10	6	12,5	30
11	6	12,5	30	11	4	7,5	30
12	3	12,5	30	12	4	2,5	30
13	6	12,5	30	13	4	5	10
14	6	12,5	30	14	9	7,5	30
15	6	12,5	30	15	6	7,5	10
16	6	12,5	30	16	6	7,5	30
17	4	20	20	17	4	12,5	10
18	8	20	40	18	6	7,5	30
19	8	5	40	19	8	5	50
20	4	5	40	20	8	12,5	10

Tab. 43: Prozentanteil undissoziierter hypochloriger Säure in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur [White C., 1999]

pH	Prozent HOCl				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
5,0	99,80	99,79	99,74	99,71	99,68
6,0	98,00	97,73	97,45	97,18	96,92
7,0	83,10	81,16	79,29	77,53	75,90
8,0	32,98	30,12	27,69	25,65	23,95
9,0	4,69	4,13	3,69	3,33	3,05
10,0	0,49	0,43	0,38	0,34	0,31
11,0	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03

Tab. 44: Modellierung THM-Bildung – Matrix des zentral zusammengesetzten Versuchsplans

Medien:	Einflussgrößen:
Einflussgrößen:	Temperatur [° C] → 10 – 50 pH-Wert [-] → 3 – 9 FAC-Konzentration [ppm] → 12,5 (mittlere Faktoreinstellung) TOC [ppm] → 4 (hohe Faktoreinstellung) Zeit [min] → 10 min (mittlere Faktoreinstellung)
Zielgröße:	THMs [ppm]

Tab. 45: Modellierung THM-Bildung – Übersicht zu den Faktorenstufenkombinationen der Einzelversuche innerhalb des zentral zusammengesetzten Versuchsplans

V-Nr.	Faktor I: Temp. [°C]	Faktor II: pH-Wert [-]	Zielgröße:
1	20	6,0	THMs [ppb]
2	30	8,0	
3	15	4,0	
4	20	6,0	
5	50	6,0	
6	20	6,0	
7	20	6,0	
8	30	4,0	
9	20	6,0	
10	15	8,0	
11	20	9,0	
12	10	6,0	
13	20	3,0	

Tab. 46: Bilanzierung des Chlors in 1 L Anolyt-Anwendungslösung nach Zehrung durch variierende Produktkontaminationen

		pH 4; 20°C	pH 4; 40°C	pH 9; 40°C
n(Cl) _{gezehrt} [mmol]	helles Vollbier	0,133	0,133	0,133
	Apfelsaft	0,133	0,133	0,133
	Orangenlimonade	0,133	0,133	0,133
n(Cl) als Chlorit [mmol]	helles Vollbier	0,014	0,015	0,012
	Apfelsaft	0,002	0,002	0,002
	Orangenlimonade	0,002	0,002	0,002
n(Cl) als Chlorat [mmol]	helles Vollbier	0,010	0,010	0,010
	Apfelsaft	0,018	0,018	0,018
	Orangenlimonade	0,016	0,017	0,015
n(Cl) als Trichlormethan [mmol]	helles Vollbier	0,00013	0,00013	0,00025
	Apfelsaft	0,00020	0,00038	0,00045
	Orangenlimonade	0,00037	0,00059	0,00063
n(Cl) als Σ der DNP [mmol]	helles Vollbier	0,02413	0,02513	0,02225
	Apfelsaft	0,02020	0,02038	0,02045
	Orangenlimonade	0,01837	0,01959	0,01763

Tab. 47: Bilanzierung des Chlors in 1 L Chlordioxid-Anwendungslösung nach Zehrung durch Eisen (II) und Nitrit

		pH 4; 20°C	pH 4; 50°C	pH 9; 50°C
n(Cl) _{gezehrt} als ClO ₂ [mmol]	VE-Wasser +	0,058	0,058	0,058
	0,2 ppm Fe(II) + 0,5 ppm NO ₂ ⁻			
n(Cl) als Chlorat [mmol]	VE-Wasser +	0,059	0,053	0,061
	0,2 ppm Fe(II) + 0,5 ppm NO ₂ ⁻			

Schlussbericht - Anhang

zu dem IGF-Vorhaben

Die Bewertung und Abschätzung der Korrosionsneigung legierter Stähle beim Einsatz neuartiger, auf Chlor basierender und vor-Ort erzeugter Desinfektionslösungen im Anwendungsfeld der Reinigung und Desinfektion in der Getränkeindustrie

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1) Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V.; Forschungsinstitut für Biotechnologie und Wasser; Fachbereich Wasserqualität, -Management und -Technologie; Seestrasse 13; D - 13353 Berlin

Nr. 2) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM); Fachbereich 6.2 - Korrosionsschutz von technischen Anlagen und Geräten; Unter den Eichen 87; D - 12205 Berlin

Das IGF-Vorhaben 487 ZN der Forschungsvereinigung Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB) e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

auf Grund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert

Inhalt

1. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts nach Beendigung des Projekts.....	3
2. Darstellung des wissenschaftlich-technischen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	3
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit - Gegenüberstellung der Ergebnisse und Ziele des Forschungsvorhabens	6
4. Verwendung der Zuwendung	8

1. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts nach Beendigung des Projekts

Das Transferkonzept (s. Absatz 5 im Abschlussbericht v. 23.12.2015) wurde bei Berichterstellung überprüft und aktualisiert. Erste Schritte zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden bereits während der Projektlaufzeit realisiert (s. Absatz 5.1. des Schlussberichts). Weitere Maßnahmen zur Verwertung und Verbreitung der Projektergebnisse sind im Anschluss an das Projekt vorgesehen (s. Absatz 5.2. des Schlussberichts).

Die angestrebte Fachpublikation, die Information über die Verfügbarkeit des Schlussberichts sowie dessen Bereitstellung werden im Frühjahr 2016 realisiert werden. Die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse in Form eines Fachvortrags auf einer VLB-Fachveranstaltung wurde auf Grund der inhaltlichen Ausrichtung der anstehenden VLB-Frühjahrstagung vorerst zurückgestellt. Eine Realisierung noch in 2016 ist dennoch realistisch.

Die Übernahme der Ergebnisse in Aus- und Weiterbildung sowie in die Beratungstätigkeit zum Thema Applikation vor Ort erzeugter, Chlor-basierter Desinfektionsmedien in automatisierten CIP-Prozessen der Getränkeindustrie ist bereits erfolgt.

Die inhaltliche Verwertung der Forschungsergebnisse in Form einer Dissertation durch Herrn Stefan Reimann (VLB Berlin) wird weiterhin angestrebt.

Die Realisierbarkeit des Transferkonzepts in der aktuellen Fassung des Abschlussberichts v. 23.12.2015 wird somit als gegeben betrachtet.

2. Darstellung des wissenschaftlich-technischen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die entscheidenden Erkenntnisse basieren auf der erstmaligen Beschreibung von möglichen Synergien physikalisch-chemischer Eigenschaften vor Ort erzeugter, Chlor-basierter Desinfektionsmedien im Hinblick auf deren Korrosivität gegenüber den gängigen Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 von Getränkeproduktionsanlagen im Anwendungsfeld der automatisierten Reinigung.

Es wird eindeutig aufgezeigt, dass für die Aktivierung der Werkstoffe, d.h. deren elektrochemische Auflösung, primär die Chloride der Desinfektionslösungen verantwortlich sind. Konzentrationen > 200 mg/L sollten in den Anwendungslösungen der Konzentrate zwingend vermieden werden. Die Erhöhung der Konzentration des freien Chlors (FAC) und Chlordioxids bis 30 mg/L sowie die Absenkung des pH-Werts auf ≥ 5 bedingen zwar eine Verschiebung des Ruhepotentials in anodische Richtung, d.h. die Differenzen zwischen Ruhe-, Repassivierungs- und kritischem Potential werden kleiner, eine Überschneidung der zuvor genannten Potentiale findet bei Einhaltung der ausgewiesenen Chloridobergrenze nicht statt. Demnach wirken die untersuchten Anolyt- und Chlordioxid-Anwendungslösungen bei intakter Werkstoffoberfläche und gängigen Einsatztemperaturen ($< 20^{\circ}\text{C}$) und -zeiten (< 10 min) nicht korrosiv.

Diese Informationen ermöglichen den Anwendern vor Ort erzeugter, Chlor-basierter Desinfektionsmedien, d.h. den Getränke herstellenden Betrieben, durch pH-Wertabsenkung sowie Konzentrationserhöhung von FAC bzw. Chlordioxid bei steigendem Desinfektionsbedarf die Wirksamkeit der Anwendungslösungen zu verbessern, ohne das Korrosionsrisiko zu erhöhen.

Wie bereits in Absatz 2.1.3. ausgeführt, bedingen die bauliche Ausführung der Elektrolysezellen sowie die Betriebsvariablen Flussrate, Flüssigkeitsdruck, Stromdichte und -spannung Anolyt-Konzentrate mit großen Schwankungsbreiten in Bezug auf die Konzentrationen an frei verfügbarem Chlor (FAC) und assoziiertem Chlorid (s. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). 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 auszuwählen.

Für die Hersteller der zur vor-Ort-Erzeugung notwendigen Elektrolysezellen – in vielen Fällen KMU-Betriebe - 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 vorbei geführt 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.

Des Weiteren liefern die vorliegenden Ergebnisse die Indikation, dass bei der Applikation von ECA-Anolyt in offenen Anlagenbereichen wie z.B. Tanks, auf Grund des Vorhandenseins von Restvolumen der Desinfektionsmedien in Form von Aufkonzentrierung der für die Lochkorrosion relevanten Chloride sowie durch Ausbildung eines sauerstoffgesättigten Elektrolyts an der Phasengrenze gasförmig/flüssig die Korrosionsgefährdung im Vergleich zu geschlossenen Anlagenbereichen wie Rohrleitungen erhöht ist.

Die Anwesenheit oxidierbarer anorganischer sowie organischer Verbindungen in trinkwasserkonformen Konzentrationen in den für die Ausmischung der Anolyt- und Chlordioxidkonzentrate vorgesehenen Prozesswässern bedingt einerseits die Zehrung der antimikrobiologisch wirksamen Komponenten andererseits erfolgt die Bildung sogenannter Desinfektionsnebenprodukte (DNP). Im Bereich der automatisierten CIP-Prozesse erfolgt zumeist im Anschluss an die Desinfektion ein abschließender Frischwasserspülschritt. Bei vollständiger Entleerung der Produktionsanlagen kann man für wässrig formulierte Fluide an Edelstahloberflächen technisch unvermeidbare Haftmengen in der Größenordnung von 40 mL/ m² erwarten. Der daraus kalkulatorisch ableitbare Verdünnungseffekt führt unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse zu der Einschätzung, dass eine Gefährdung von Getränken in Form von DNP-Rückständen unwahrscheinlich ist. Um jedoch 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), Nitrit, erhöhte TOC-Gehalte usw. vollständig zu entfernen.

Die erzielten wissenschaftlich-technischen Projektergebnisse bieten somit insbesondere KMU-Betrieben als Hersteller der zur vor-Ort-Erzeugung notwendigen Elektrolysezellen einen innovativen Beitrag zur Optimierung ihrer Technologie.

Darüber hinaus werden den industriellen Anwendern in der Getränkeindustrie wertvolle Entscheidungshilfen bei der Auswahl von Anbietern und ein Höchstmaß an Einsatzsicherheit in der Praxis geboten.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit - Gegenüberstellung der Ergebnisse und Ziele des Forschungsvorhabens

Übergeordnetes Ziel des Forschungsprojektes AiF IGF 487 war es, vor-Ort erzeugte, chlorbasierte Desinfektionsmedien in CIP/ SIP-Prozessen vor dem Hintergrund der Vermeidung von Korrosion an, in Produktionsanlagen der Getränkeindustrie vorhandenen, Werkstoffen langfristig, sicher und in ihrer bakteri-, fungi- und ggf. sporiziden Wirksamkeit effizient einsetzen zu können. Das Forschungsziel sollte mit folgenden Meilensteinen erreicht werden:

- Aufstellung einer Dosis-Wirkungsmatrix zur Charakterisierung vor-Ort erzeugter Desinfektionsmedien im Hinblick auf Reinigungsleistung, bakterizide/ fungizide Wirksamkeit, Zehrungsverhalten und Nebenproduktbildung
- Aufstellung einer Dosis-Wirkungsmatrix zur Charakterisierung der Korrosionsneigung legierter Stähle in Gegenwart vor-Ort erzeugter Desinfektionsmedien
- Wichtung der Einflussfaktoren und Ableitung von Grenzwerten und Randbedingungen für den Einsatz derartige Desinfektionsmedien

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 i.d.R. nicht korrosiv wirken. Es konnte eine eindeutige Differenzierung zwischen korrosiven und nicht korrosiven Einsatzbedingungen für freies Chlor (FAC) und Chlordioxid quantifiziert werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass im Vergleich zu geschlossenen CIP-Kreisläufen (Rohrleitungen) in offenen CIP-Kreisläufen (Tanks, Oberflächendesinfektion) in Form der Ausbildung einer Phasengrenze flüssig/ gasförmig in Kombination mit einem assoziierten O₂-haltigen Elektrolyten

sowie des Vorhandenseins von Desinfektionsmittelrestgehalten und damit einhergehenden möglichen Aufkonzentrierungen der für Lochkorrosion relevanten Chloride ein höheres Korrosionsrisiko vorliegt.

Innerhalb der untersuchten Einsatzbedingungen ist eine ausreichende antimikrobiologische Wirksamkeit der Desinfektionsmedien gegeben. Eine DNP-Bildung ist für beide Desinfektionsmedien gegeben. Bedingt durch die im Normalfall in CIP-Prozessen realisierte Umsetzung von Desinfektion und finalem Frischwasserspülschritt bzw. auf Grund der geringen Haftmengen wässrig formulierte Medien an Edelstahloberflächen ist auf Grund der damit verbundenen hohen Verdünnung eine Schädigung von Getränken unwahrscheinlich.

Zur Vermeidung von Korrosion, einer reduzierten Wirksamkeit und erhöhter Nebenproduktbildung sollten die für die Ausmischung der Desinfektionsmittelkonzentrate verwendeten Prozesswässer idealerweise O₂-, Chlorid-, Eisen- und Mangan sowie Nitrit-frei sein.

Eine saure Reinigungswirkung vergleichbar zu am Markt verfügbaren Industriereinigern auf Basis von Mineralsäuren wurde nicht ermittelt. In diesem Zusammenhang ist einzig zu konstatieren, dass innerhalb des vorliegenden Forschungsprojekts die Aktiv-Thermografie gestützte Quantifizierung des flächenbezogenen Reinigungserfolgs innerhalb der Laufzeit des Arbeitspakets nicht umgesetzt werden konnte. Ursächlich dafür ist im Wesentlichen die variierende Hintergrundwärmestrahlung innerhalb der an der VLB Berlin zur Verfügung stehenden Räumlichkeiten, um reproduzierbar einen quantitativen Zusammenhang zwischen Schichtdicke der anorganischen Restverschmutzung und einem spezifischen ΔT zu ermitteln. Dazu wäre die vollständige Einhausung des Teststands notwendig gewesen. Eine qualitative Aussage ist sehr wohl möglich und vergleichbar zur gravimetrischen Bestimmung der sauren Reinigungswirkung. Selbige ist für ECA-Analyt und Chlordioxid bei den gewählten Einsatzbedingungen nicht gegeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die als Forschungsziel benannten Fragestellungen beantwortet werden konnten. Damit kann die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit positiv bewertet werden.

4. Verwendung der Zuwendung

Die Zuwendung wurde wie folgt verwendet:

AP	FST	Personal [PM]		
		HPA A und HPA B	HPA C	Gesamt
1	1	0,30		0,30
	2	0,90		0,90
2	1	2,30		2,30
	2	3,40		3,40
3	1	1,35		1,35
	2			0,00
4	1	5,95	4,00	9,95
	2			0,00
5	1	5,80	4,00	9,80
	2			0,00
6	1			0,00
	2	9,70		9,70
7	1	3,40	2,00	5,40
	2			0,00
8	1			0,00
	2			0,00
9	1			0,00
	2	6,80		6,80
10	1	2,40	0,50	2,90
	2	2,20		2,20
11	1	1,00		1,00
	2	1,00		1,00
Summe	1	22,50	10,50	33,00
	2	24,00		24,00

Tab. 1: Übersicht zum spezifischen Personaleinsatz innerhalb der einzelnen Arbeitspakete (AP) an den Forschungsstellen (FST) 1 und 2

Der personelle und zeitliche Aufwand für die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete wird – wie inhaltlich in Punkt 2 beschrieben - als notwendig und angemessen betrachtet. Er entspricht im Wesentlichen dem im Zuwendungsbescheid befürworteten Aufwand. Lediglich die Umsetzung der im Arbeitspaket 8 geplanten ergänzenden elektrochemischen Untersuchungen in einer realen Umgebung (im Technikumsmaßstab) erwies sich aus technischer Sicht als zu aufwändig.

Daneben waren die von der Forschungsstelle 2 (BAM) durchgeführten Präparationsarbeiten für die korrosionsbelasteten Proben deutlich weniger aufwändig als zunächst angenommen. Daher wurde seitens der Forschungsstelle 2 die Finanzierung der geplanten Technikerstelle nicht abgerufen.