

**Umweltschonende und kosteneffiziente Wasserentkeimung  
durch kontrollierte hydrodynamische Kavitation:  
*Kavitationsentkeimer***

**Abschlussbericht**

(24003 – 23)

Förderbereich 1: Umwelt- und gesundheitsfreundliche Verfahren und Produkte

15.10.2006 – 14.04.2008

# 1 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die kostengünstige und technisch einfache Sterilisation von Wasser ist ein gegenwärtig nur unzureichend gelöstes Problem. Die Entwicklung von neuartigen Methoden der Wasserentkeimung stellt daher einen wichtigen Beitrag zur nachhaltigen Versorgung von Bevölkerung und Industrie dar. CRENANO hat mit der von ihr entwickelten Technik zur effizienten Erzeugung von hydrodynamischer Kavitation (EP2004/009856) eine Methode entwickelt, die diese Anforderungen prinzipiell erfüllen könnte. Im Rahmen des Verbundvorhabens sollte nun gemeinsam mit dem Lehrstuhl für Bioverfahrenstechnik der Technischen Universität München (TUM) die Anwendung dieser Methode zur Wasserentkeimung systematisch untersucht und Kavitationsentkeimer zur Wasseraufbereitung optimiert werden.

## 2 Darstellung der Arbeitsschritte und angewandten Methoden

Die kontrollierte hydrodynamische Kavitation soll die lokal bei der Implosion von im Wasser kurzfristig gebildeten Gasblasen entstehenden Druckgradienten, sowie die in den erzeugten Turbulenzen entstehenden Scherkräfte dazu ausnutzen, Mikroorganismen bei geringen Drücken gezielt zu zerstören.

Gegenstand dieser ersten Phase dieses Verbundvorhabens ist die Optimierung und reaktionstechnische Charakterisierung der kontrollierten hydrodynamischen Kavitation zur nachhaltigen und dezentralen Wasserentkeimung. Mit Hilfe von einfachen Modellreaktionen soll die Geometrie des Kavitationsentkeimers experimentell optimiert werden. Basierend auf reaktionstechnischen Untersuchungen zur Keimzahlreduktion unter definierten Bedingungen sollen erste halb-empirische Auslegungsgrundlagen zur Dimensionierung von Kavitationsentkeimern erarbeitet werden. Abschließend sollen neben einer ersten Kostenabschätzung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung basierend auf den bis dahin erarbeiteten Daten auch eine ökologische Bilanzierung in Abgrenzung zum Stand der Technik vorgenommen werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Keimzahlreduktion (AP1 – TUM)

Zielsetzung dieses Arbeitspaketes war die experimentelle Identifikation des Zusammenhangs zwischen Betriebsgrößen (Volumenstrom, Druckverlust, Temperatur ...), Geometrie des Kavitationsentkeimers, Stoffgrößen (Viskosität, Dichte, Gasgehalt, ...) und der Keimzahlreduktion unter definierten Bedingungen. Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Keimzahlen an *Escherichia coli* in wässrigen Pufferlösungen eingesetzt. Messgrößen waren die oben genannten Betriebsgrößen und Stoffgrößen, sowie die Lebendkeimzahlen, die vor und nach der Passage durch den Kavitationsentkeimer bestimmt wurden.

Um definierte Bedingungen garantieren zu können, war zunächst geplant, den Prototyp des Kavitationsentkeimers zusammen mit einem automatisierten Laborbioreaktor zu betreiben. Die Förderung der Mikroorganismen durch den Kavitationsentkeimer sollte pneumatisch erfolgen. Es zeigte sich jedoch in ersten experimentellen Untersuchungen, dass keine ausreichend reproduzierbaren Reaktionsbedingungen erzielt werden konnten. Auch konnten bei dieser Anordnung keine mehrfachen Passagen durch einen Kavitationsentkeimer realisiert werden.

Daraufhin wurde beschlossen, einen speziellen Versuchsstand für die geplanten Untersuchungen neu zu entwickeln und aufzubauen. Diese zunächst nicht vorgesehene Finanzierung (fast 20.000 €) musste ebenfalls aus Eigenmitteln des Lehrstuhls für Bioverfahrenstechnik (TUM) erfolgen. Ein vereinfachtes Fließschema der Versuchsanlage ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt ein Photo der Versuchsanlage im Biotechnikum des Lehrstuhls für Bioverfahrenstechnik. Die wesentlichen Kenndaten dieses Versuchsstandes zur Untersuchung der hydrodynamischen Kavitation sind in Tabelle 1 aufgelistet.

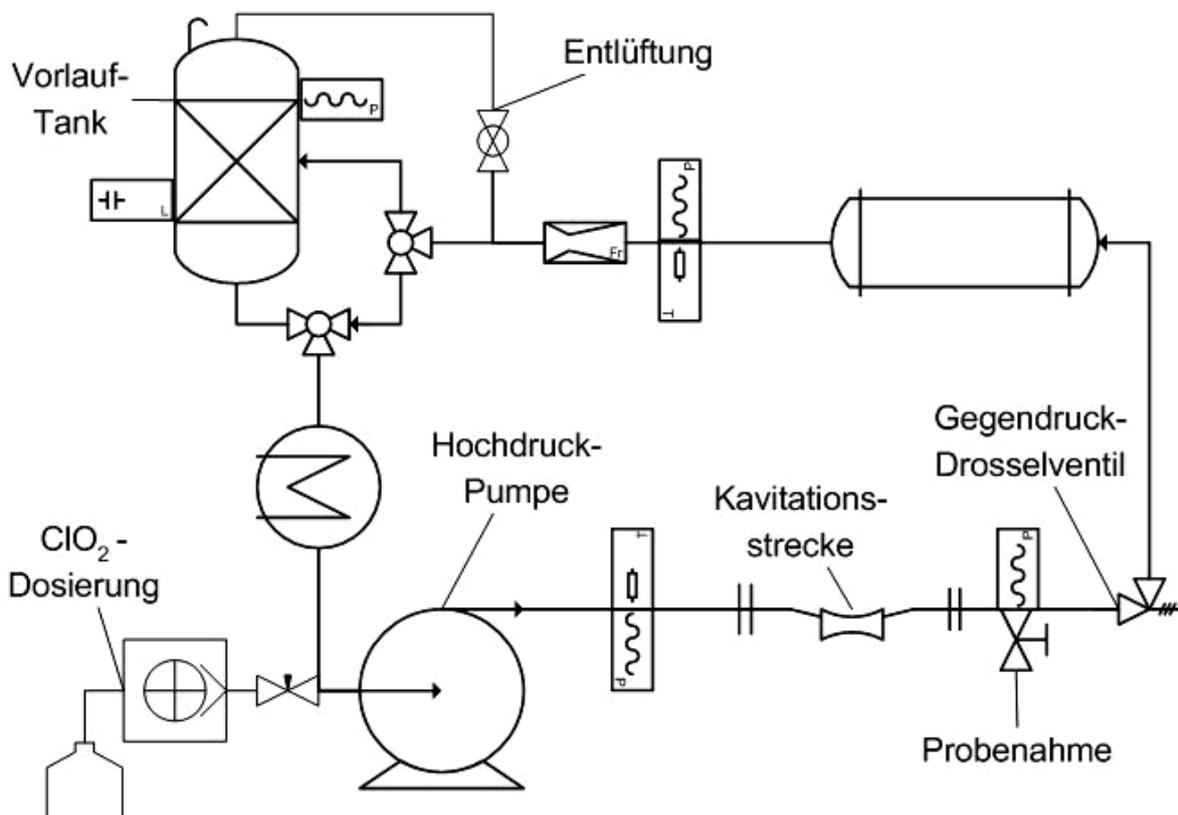
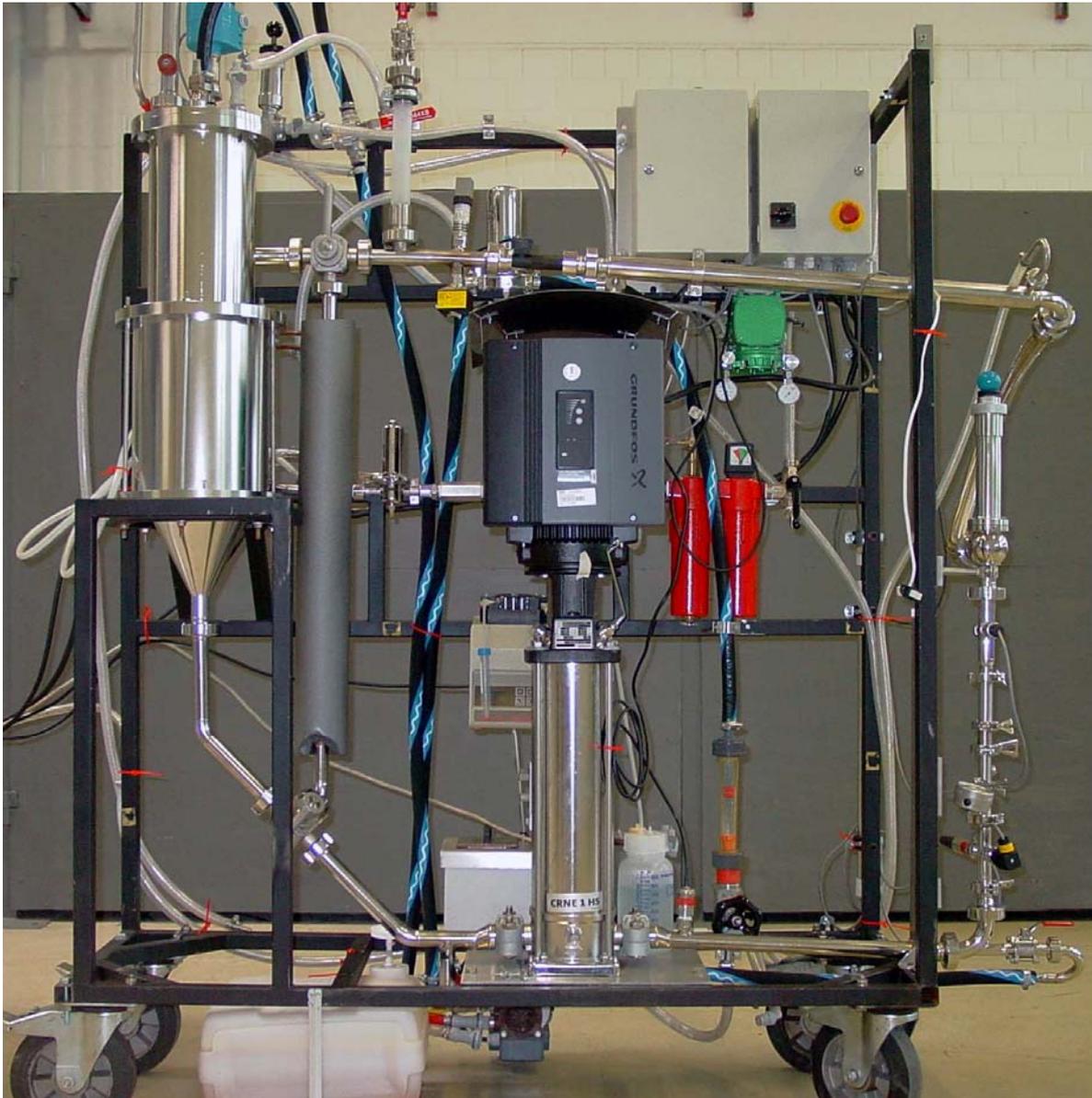


Abb. 1: Vereinfachtes Fließschema der neu entwickelten Versuchsanlage zur reaktionstechnischen Untersuchung von Kavitationsentkeimern

Es wurden insgesamt 20 unterschiedliche Geometrien eines Kavitationsentkeimers untersucht. Der Betrieb aller Varianten eines Kavitationsentkeimers erfolgte dabei so, dass Kavitationszahlen  $C_v$  von 0,1 bis 0,4 eingestellt wurden:

$$C_v = \frac{P_{\infty} - P_d}{0,5 \cdot \rho \cdot V_{\infty}^2}$$

Die Kavitationszahl  $C_v$  ist abhängig von der Differenz aus Umgebungsdruck  $P_{\infty}$  und Dampfdruck  $P_d$ , dividiert durch die Dichte  $\rho$  des Fluids und dessen höchste Geschwindigkeit in der Anströmung bzw. Umströmung des Bauteils  $V_{\infty}$ . Die Kavitationszahl  $C_v$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines strömenden Fluides zur Kavitation ( $C_v < 1$  bedeutet eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Kavitation).



*Abb. 2: Photo der Versuchsanlage zur reaktionstechnischen Untersuchung von Kavitationsentkeimern im Biotechnikum des Lehrstuhls für Bioverfahrenstechnik (TUM).*

**Tabella 1:** Leistungsdaten des Versuchstandes zur reaktionstechnischen Charakterisierung von Kavitationsentkeimern

Arbeitsvolumen	0,008 – 0,020	m <sup>3</sup>
Volumenstrom (Grundfos CRNE 1 HS-23 Pumpe)	0,36 – 3,6	m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
Leerrohrgeschwindigkeit	1.000 – 10.000	m h <sup>-1</sup>
Rohrinnendurchmesser	0,02	m
Re <sub>d</sub>	6.300 – 57.000	-
Drücke	1 – 40	bar
Temperatur	20 – 40	°C
Länge Kavitationsentkeimer	0,1 – 0,3	m
Hydraulische Leistung (Pumpe)	100 – 2600	W
Dauer einer Passage	0,003 – 0,015	h

### 3.2 Optimierung von Kavitationsentkeimern (AP 2 – CRENANO)

In den ersten Arbeitsabschnitten zur empirischen Modifikation der Geometrie der vorhandenen Prototypen des Kavitationsentkeimers lag der Schwerpunkt auf der Konstruktion und Erprobung von Modellgeräten, die über einen modularen Aufbau verfügen und eine einfache Auswahl und geometrische Anordnung von Prallflächen, Abrisskanten und Strömungsquerschnitten ermöglichen. Die Teile wurden feinmechanisch aus Edelstahl gefertigt und im Labor auf ihre strömungsmechanischen Eigenschaften untersucht.

Die Effizienz der Kavitationserzeugung wurde mittels des Abbaus des Farbstoffs Rhodamin B beurteilt (nach Sivakumar und Pandit, 2001). Der Abbau des im Wasser gelösten Farbstoffs Rhodamin B erfolgt dabei durch die in den Kavitationsblasen bei der Implosion gebildeten Radikale und ist proportional zur Stärke des Kavitationsfelds und lässt sich einfach über die die Abnahme der Absorption bei 553 nm messen.

Die Versuche mit den ersten Modellgeräten (Versuchsaufbau nach Abbildung 3) zeigten, dass die hydrodynamische Kavitation bei ähnlichem Energieeintrag anderen Methoden wie z.B. Ultraschall an Effizienz überlegen ist (siehe Abb. 4). Beispielsweise kann bei einer Durchflussrate von 231 ml min<sup>-1</sup> eine exponentielle Abnahme der Absorption als Funktion der Prozesszeit festgestellt werden.

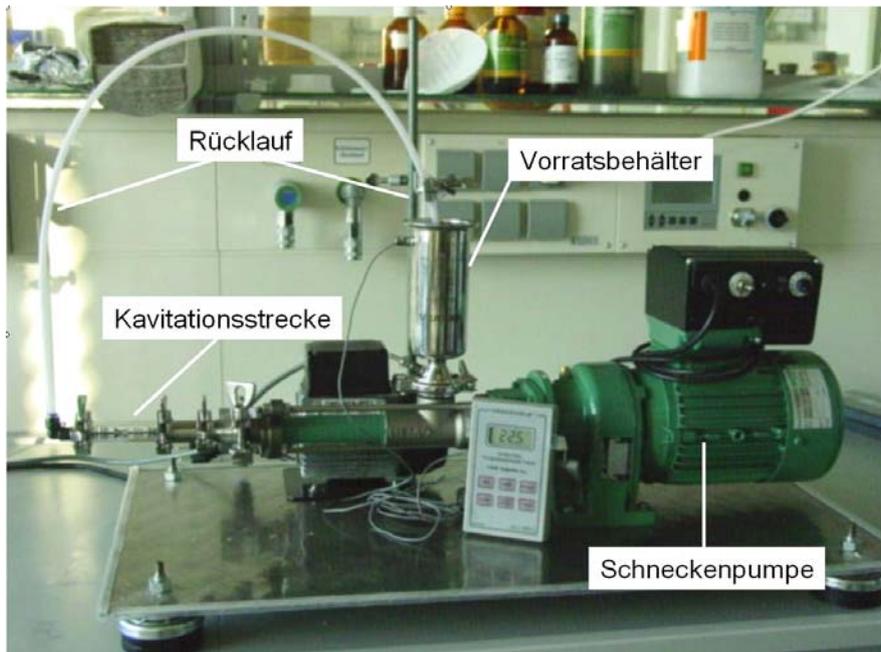


Abb. 3: Photo des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung und Optimierung der Kavitationsentkeimer mittels Untersuchung zum Rhodamin B-Abbau (Labor Crenano)

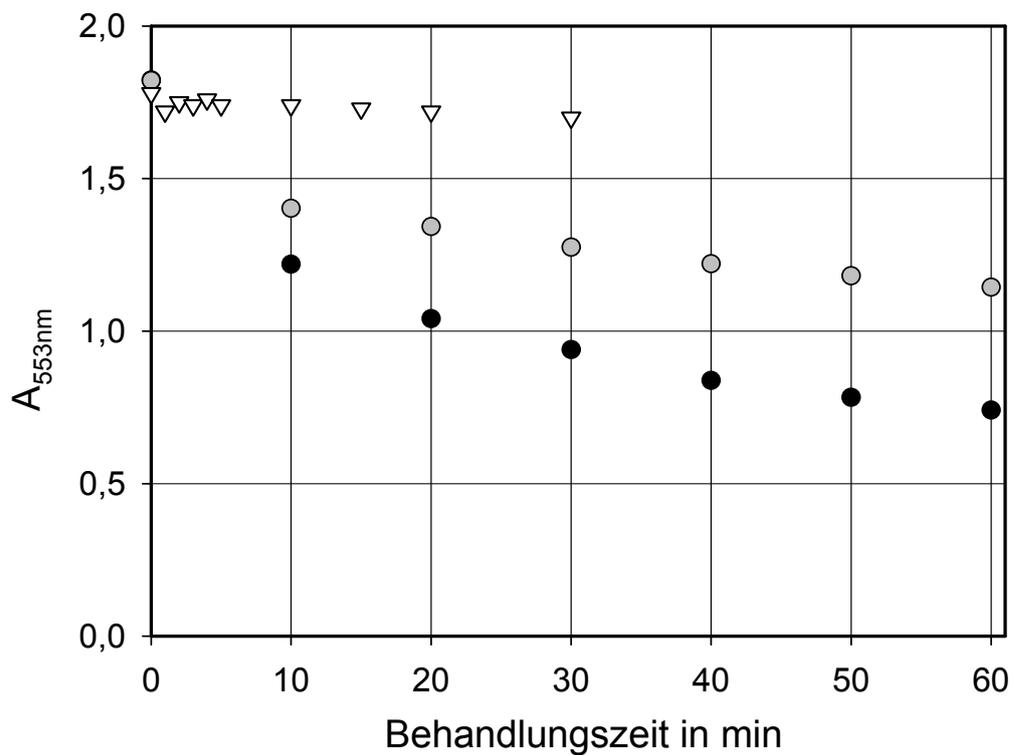


Abb. 4: Abnahme der Absorption bei 553 nm als Funktion der Prozesszeit bei Behandlung mit Ultraschall (Dreiecke,  $900 \text{ W L}^{-1}$  elektrische Leistung) und hydrodynamische Kavitation (Punkte,  $500 \text{ W}$  Pumpleistung bei  $2 \text{ Passagen/min}$  und  $0,45 \text{ L}$  Gesamtvolumen; Vergleich von zwei unterschiedlichen Geometrien).

Nach Ermittlung effizienter geometrischer Anordnungen von Prallflächen, Abrisskanten und Strömungsquerschnitten im Kavitationsentkeimer mit Rhodamin B wurde die Wirkung der erzeugten Kavitation mit Feststoffpartikeln untersucht. Hierzu wurden beispielsweise Kieselsäureaggregate und -agglomerate der Ausgangsgröße von 200 µm bis zu 600 µm in Wasser dispergiert und durch einen der ausgewählten Kavitationsentkeimer bei einer Kavitationszahl deutlich unter 1,0 gefördert. Nach einer Passage dieser starren Partikel durch den Kavitationsentkeimer wurde eine monodisperse Kieselsäurepartikeldispersion von durchschnittlich 220 nm Partikelgröße erreicht (siehe Abb. 5).

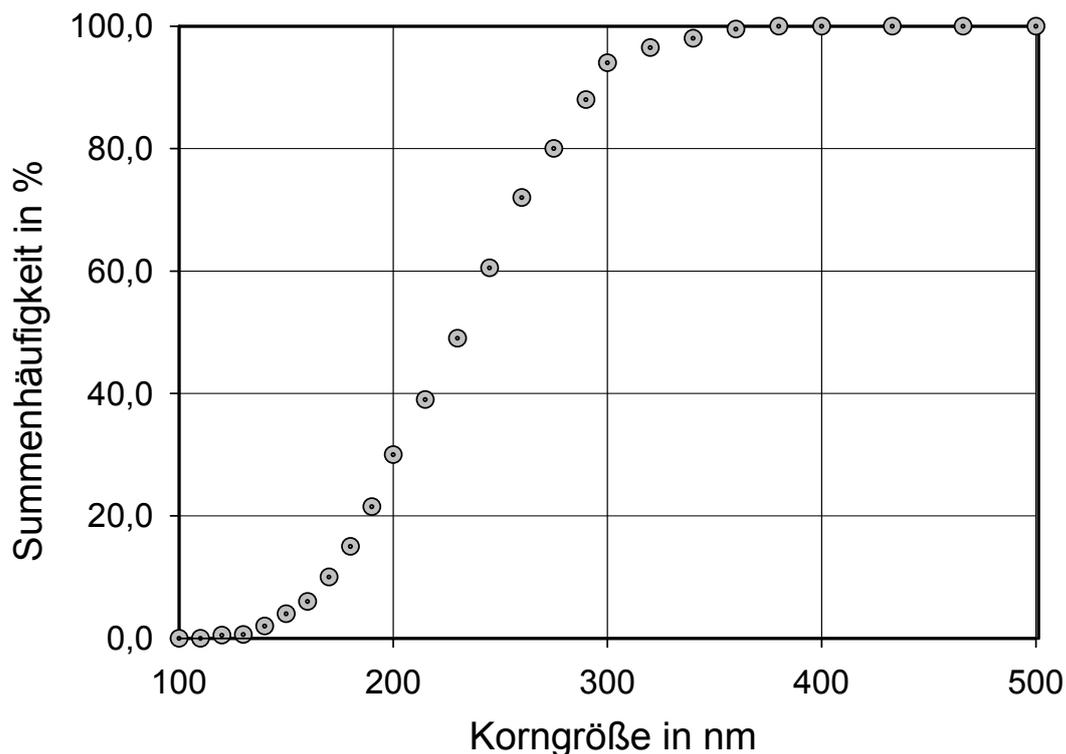


Abb. 5: Disperse Eigenschaften von Kieselsäurepartikeln nach einer Passage durch einen ausgewählten Kavitationsentkeimer (Druckverlust 5 bar, Volumenstrom 500 ml min<sup>-1</sup>).

### 3.3 Auslegung von Kavitationsentkeimern: Datenanalyse (AP3 – TUM)

Basierend auf den umfangreichen reaktionstechnischen Untersuchungen (siehe AP1) wurden die funktionellen Zusammenhänge zwischen Betriebsgrößen und Keimzahlreduktion ermittelt. In Abbildung 6 sind beispielhaft für zwei Geometrien und das zugehörige Blindexperiment die Änderungen der Lebendzellzahlen von *Escherichia coli* über die Anzahl an Passagen durch den jeweiligen Kavitationsentkeimer verglichen. Eine Schemaskizze der beiden hier verwendeten Geometrien ist rechts unten in Abbildung 6 dargestellt. Die beiden Kavitationsentkeimer reduzieren zwar signifikant die Lebendkeimzahl. Hierzu sind jedoch viele Passagen erforderlich. Bei diesen Versuchen waren beispielsweise

30 Passagen durch den Kavitationsentkeimer erforderlich, um eine Keimzahlreduktion um 31 %, bzw. 43 % zu erzielen.

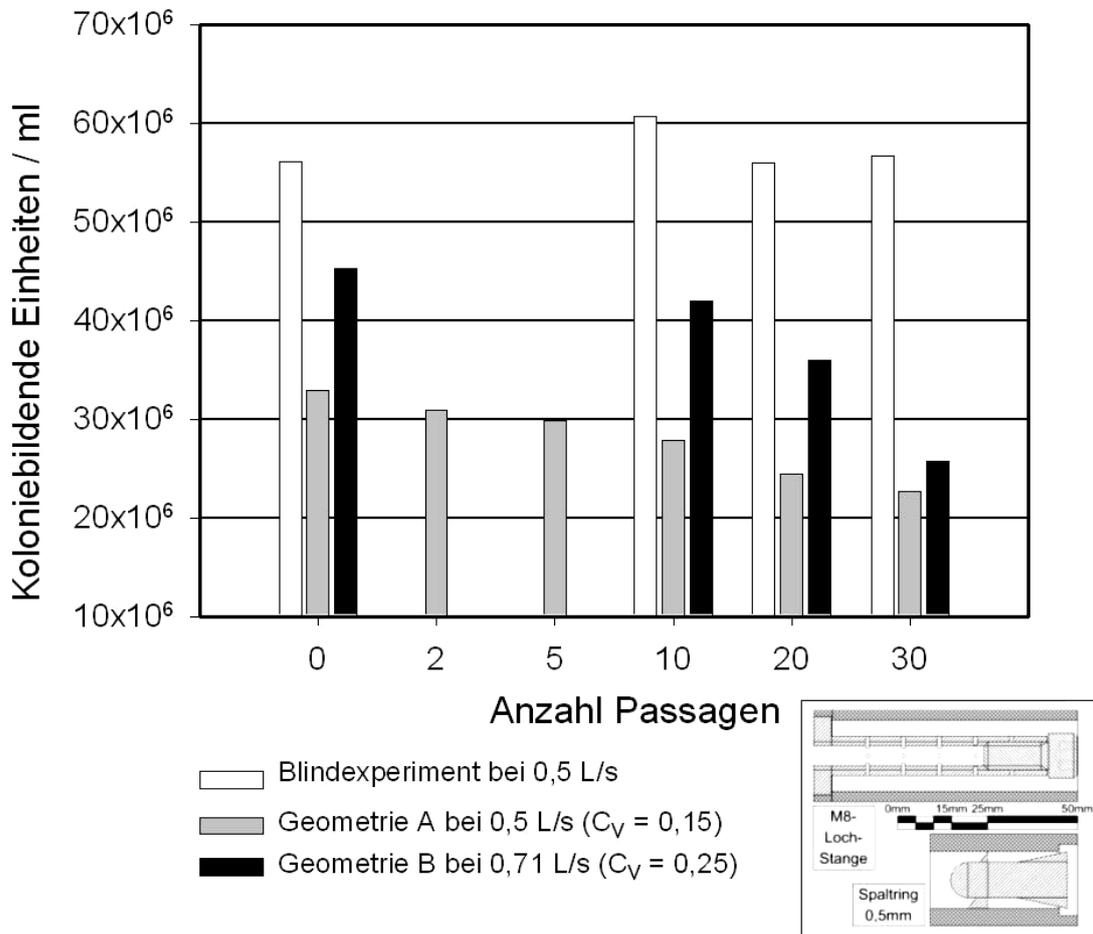


Abb. 6: Änderung der Lebendkeimzahlen von *Escherichia coli* mit verschiedenen Kavitationsentkeimern als Funktion der Passagen durch den Kavitationsentkeimer (Blindexperiment ohne Kavitationsentkeimer).

Als eine der maßgeblichen Prozessvariablen ist in Abbildung 7 beispielhaft die relative Lebendkeimzahlreduktion für verschiedene Kavitationszahlen als Funktion der hydraulischen Pumpleistung gezeigt. Mit sinkender Kavitationszahl und steigendem Leistungseintrag steigt die Reduktion der Lebendkeimzahl an. Dabei hat die Kavitationszahl den größten Einfluss auf die Effizienz.

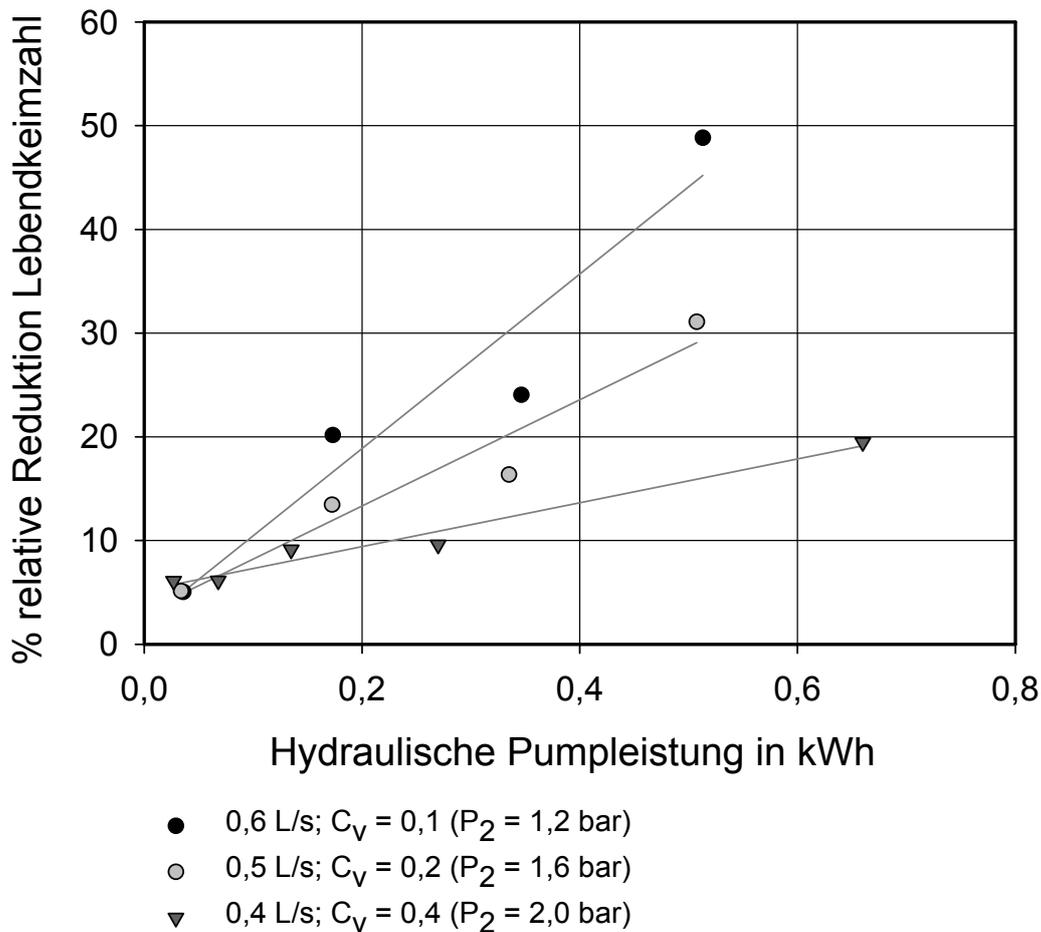


Abb. 7: Vergleich der relativen Reduktion der Lebendkeimzahl (*E. coli*) für drei verschiedene Kavitationszahlen  $C_v$  als Funktion der hydraulischen Pumpleistung ( $P_2 =$  Gegendruck des Drosselventils,  $\approx P_\infty$  für die Berechnung von  $C_v$ ); die Linien (lineare Regression) dienen als Visualisierungshilfe.

Nach Durchführung und Analyse von umfangreichen experimentellen Untersuchungen (> 250 Einzelexperimenten) mit geometrisch unterschiedlich gestalteten Kavitationsentkeimern konnte in keinem Fall eine wirtschaftlich nutzbare Konfiguration zur Entkeimung von Prozesswässern identifiziert werden. Wie in Abbildung 6 ersichtlich, muss auch bei Einstellung kleiner Kavitationszahlen der hydraulische Leistungseintrag immer weiter gesteigert werden, um höhere Keimzahlreduktionen zu erreichen. Damit wird das Verfahren unwirtschaftlich.

Ein Grund für dieses insbesondere nach den Ergebnissen in AP 2 unerwartete Ergebnis liegt vermutlich darin, dass die stärkste Kraftwirkung und somit auch Materialschädigung bei Kavitation durch das sogenannte 'jetting' am Ende der Kollapsphase in der Nähe starrer Oberflächen ausgelöst wird. Anhand neuester Forschungsergebnisse über das Verhalten von laserinduzierten einzelnen

Kavitationsblasen an flexiblen Oberflächen (Vogel et al. 2007) konnte gezeigt werden, dass bei flexiblen Oberflächen ‚jetting‘ zu einem Teil gar nicht stattfindet oder zum anderen Teil nicht auf die flexible Oberfläche gerichtet ist. Eventuell könnten sich die nicht starren Zellwände von Bakterien ähnlich verhalten.

Aus neueren Ergebnissen der medizinischen Ultraschallforschung ist jedoch eine kavitationsinduzierte vorübergehende Zellperforation bekannt, die beispielsweise dazu genutzt wird, Stoffe in Zellen einzuschleusen (Hensel et al., 2007). Hier spielt mehr das Ausmaß einer zellnahen Blasenoszillation und eine möglichst hohe Anzahl an Blasenkeimen eine wichtigere Rolle, als einzelne radikale Blaskollapse (Ward, 2006). Durch die schnellen Schwingungen und Druckschwankungen der oszillierenden Blasen kann die Zellmembran kurzfristig perforiert werden (Van Wammel et al. 2006) und damit Diffusionsvorgänge beschleunigt werden.

Daher wurde erstmalig untersucht, ob dieser Effekt einer kavitationsinduzierten vorübergehende Zellperforation für die Entkeimung nutzbar gemacht werden könnte. Hierzu wurden die Wirkungen verschiedener Konzentrationen von klassischen chemischen Entkeimungsmitteln wie beispielsweise Chlordioxid mit und ohne Kavitationsreaktor miteinander verglichen (Chlordioxid bietet sich insbesondere deswegen an, da der wesentliche Wirkort dieses Desinfektionsmittel innerhalb von Zellen liegt: Chlordioxid verursacht Strangbrüche der bakteriellen DNA und Oxidationen an den Nukleinsäuren).

In Abbildung 8 sind die Keimzahlreduktionen mit und ohne Kavitationsentkeimer bei einer Startkonzentration von  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  Chlordioxid als Funktion der Passagen durch den Kavitationsreaktor aufgetragen.

Im Leerrohr-Experiment wird bei dieser geringen Einsatzmenge an Chlordioxid nur eine geringe Keimzahlreduktion erreicht, während unter denselben Bedingungen mit dem Kavitationsreaktor ein starker Abfall der Lebendkeimzahlen an *E. coli* in den ersten 5 Passagen um 96% bei einem schnellen Chlordioxidverbrauch auf unter  $0,05 \text{ mg/L ClO}_2$  gemessen wird.

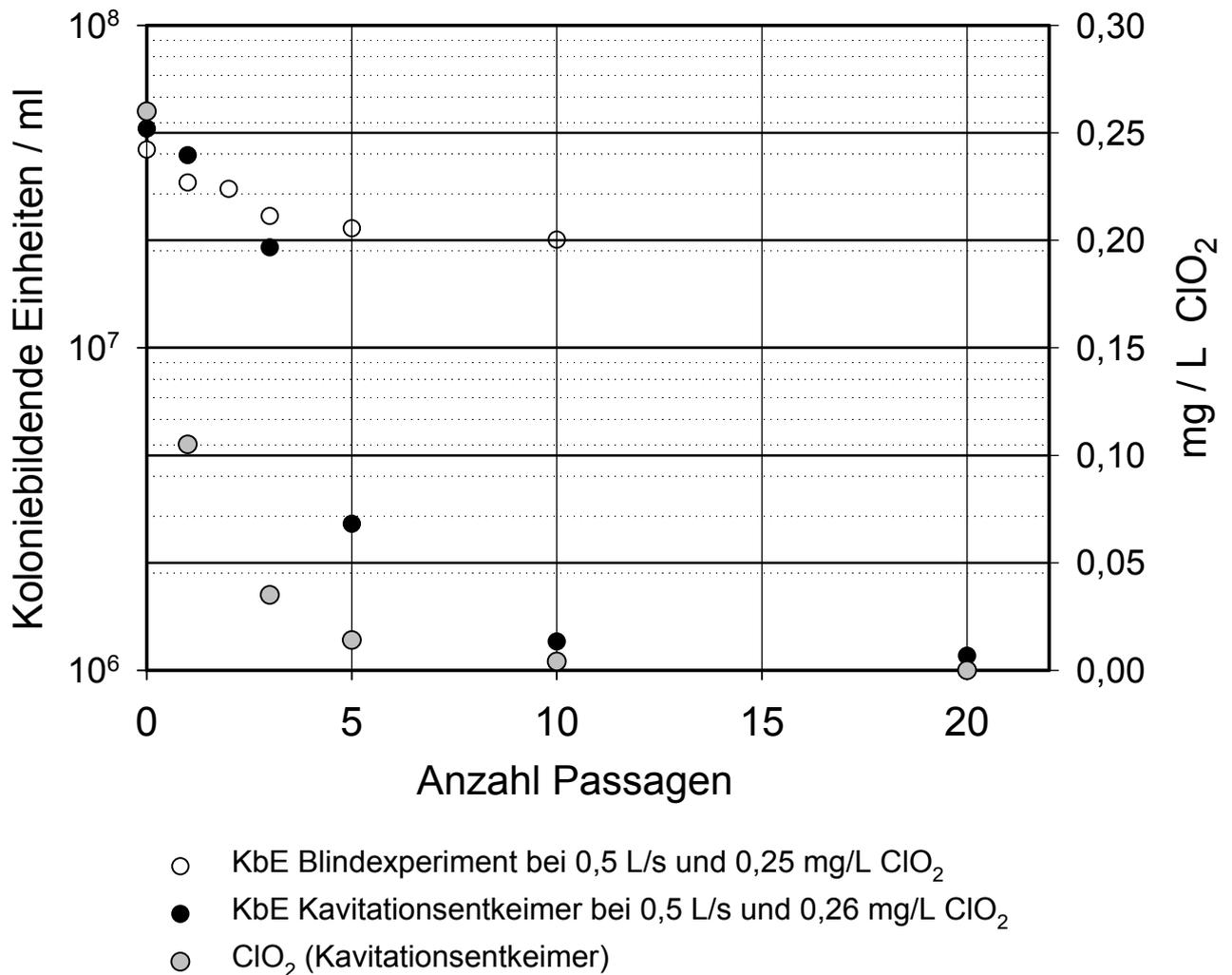


Abb. 8: Lebendkeimzahlen (*E. coli*) und ClO<sub>2</sub>-Restkonzentration mit Kavitationsentkeimer (Geometrie A) und Blindexperiment über der Anzahl der Passagen

In Abbildung 9 sind zum Vergleich drei Versuchsergebnisse aufgetragen, die eine ähnliche Dynamik bei der Keimzahlreduktion zeigen. Bei unterschiedlichen Kavitationszahlen müssen unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an Chlordioxid vorgelegt werden, um dieselbe Wirkung zu erzielen.

Besonders im Vergleich zum Leerrohrerperiment, das bei gleichem Leistungseintrag der Pumpe wie bei dem Kavitationsentkeimer A durchgeführt wurde, zeigt sich, dass mit dem Kavitationsreaktor A bis zu 60% weniger Chlordioxid benötigt wird, um dieselbe Wirkung zu erzielen. Basierend auf diesen ersten grundlegenden Versuchsergebnissen zur Reduktion des Chlordioxideinsatzes bei der Wasserentkeimung mit Kavitationsentkeimern erfolgt zur Zeit eine Patentanmeldung.

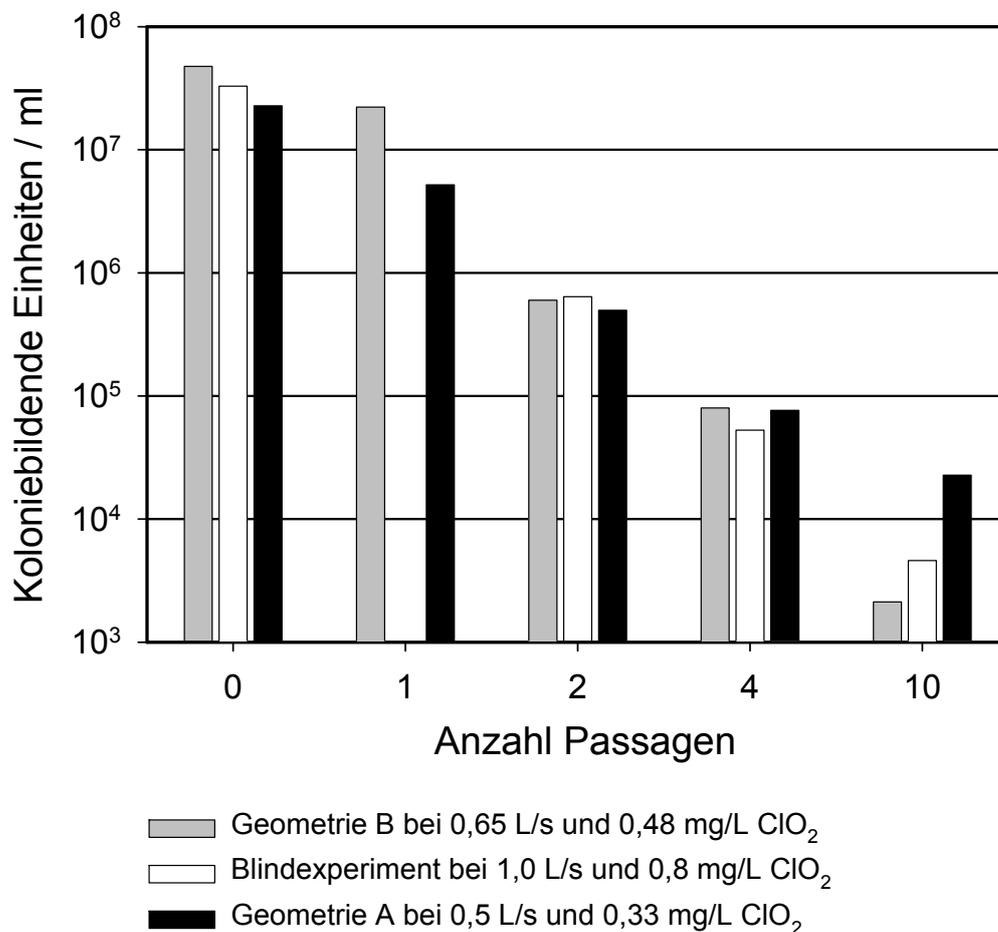


Abb. 9: Lebendkeimzahlen (*E. coli*) für verschieden Kombinationen an Chlordioxid und Kavitationsentkeimer über der Anzahl der Passagen durch den Kavitationsentkeimer.

Da nach Eindringen von ClO<sub>2</sub> in die kurzzeitig durch Kavitation perforierten Zellen von einer zeitabhängigen Keimzahlreduktion auszugehen ist, wurden Experimente mit nur einer Passage durch den Kavitationsentkeimer durchgeführt und die Lebendkeimzahl nachfolgend als Funktion der Zeit gemessen. Ein Ergebnis zur Abtötung von *E. coli* nach nur einer Passage ist beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt. Das Blindexperiment wurde ohne Kavitationsentkeimer durchgeführt. Es zeigt sich für eine identische Startkonzentration an ClO<sub>2</sub> (0,34 mg/L) eine 3-fach höhere Inaktivierungsrate nach einer Passage durch den Kavitationsentkeimer mit der Geometrie A (Reaktionsbedingungen wie bei Abb. 8). Nach 5 Minuten Haltezeit nach der Passage durch den Kavitationsentkeimer konnte eine Keimzahlreduktion von mehr als 2 Zehnerpotenzen erreicht werden, während im Blindexperiment ohne Kavitationsentkeimer bei derselben Startkonzentration an ClO<sub>2</sub> lediglich eine Keimzahlreduktion um den Faktor 6 erreicht wurde.

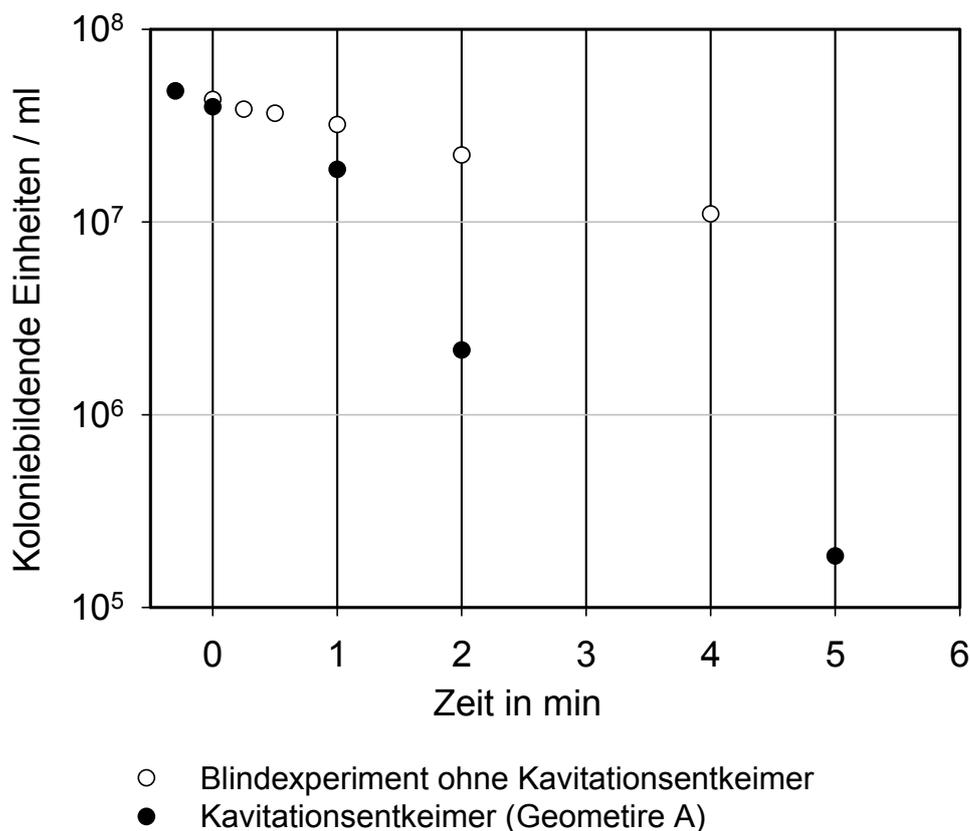


Abb. 10: Lebendkeimzahlen (*E. coli*) als Funktion der Inkubationszeit nach 1 Passage durch den Kavitationsentkeimer im Vergleich zum Experiment ohne Kavitationsentkeimer bei gleicher  $\text{ClO}_2$  Startkonzentration .

### 3.4 Dimensionierung eines ersten technischen Kavitationsentkeimers zur Prozesswasseraufbereitung (AP 4 –TUM)

Die Daten zur Abtötungseffizienz der unterschiedlichen Geometrien (siehe vorherige Arbeitspakete) wurden zur modellhaften Auslegung eines ersten technischen Kavitationsentkeimers zur Prozesswasseraufbereitung benutzt. Hierzu wurde der Prozesswasserkreislauf in einer Produktionsanlage eines Chemieunternehmens in Bayern herangezogen. Nachfolgend sind in Abbildung 11 das aktuell im Unternehmen installierte Prozessschema mit UV-Entkeimung und nachfolgender Chlordosierung (A) und die mögliche Integration eines Kavitationsentkeimers mit Chlordioxidzugabe (B) skizziert. Für die Auslegung des Kavitationsentkeimers wurde ein konstanter Prozesswasserstrom von  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $0,55 \text{ L/s}$ ) bei ca.  $20^\circ\text{C}$  vorausgesetzt.

Die Verkeimung des Prozesswassers am Ausgang des Produktionskreislaufs liegt dabei bei ca.  $2 - 4 \cdot 10^4$  Keime/ml. Nach der UV-Entkeimung und der Chlordosierung von 6 ppm (ca.  $12 \text{ mg/L Cl}_2$ ) wird eine Reduktion der Keime auf unter 10 Keime/ml erreicht.

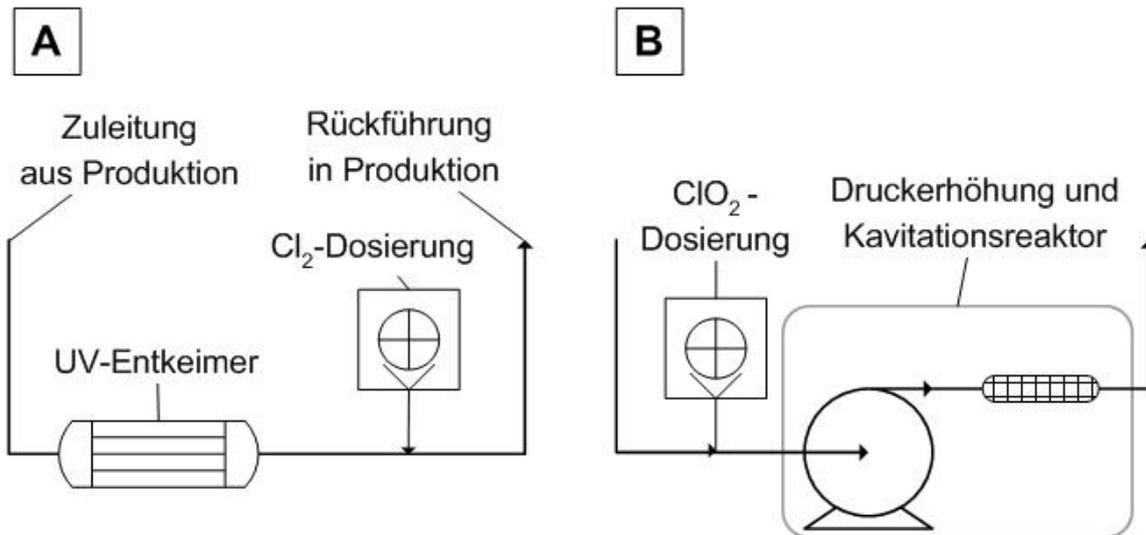


Abb. 11: Bestehendes Entkeimungsverfahren (A) zur Prozesswasseraufbereitung für eine Produktionsanlage der Chemischen Industrie und mögliche Variante mit Kavitationsentkeimer und Chlordioxidzugabe (B).

Um bei dem vorgegebenen Massenstrom bei der Prozesswasserentkeimung die entsprechende Kavitationszahl ( $C_v \approx 0,15$ ) zu erreichen, muss der Kavitationsentkeimer A geometrisch ähnlich vergrößert werden. Der Druckverlust bei der Durchströmung des technischen Kavitationsentkeimers beträgt in diesem Betriebspunkt 16 bar bei einer hydraulischen Pumpleistung von ca. 1380 W. Die erforderliche Haltezeit von 5 Minuten nach der Passage durch den Kavitationsentkeimer ist in der bestehenden Anlage durch die Länge der Rohrleitungen nach der Entkeimung sichergestellt.

In den Kombinationsversuchen (Vgl. Kapitel 3.3) wurde eine Abreicherung von *Escherichia coli* von 2,4 Zehnerpotenzen mit einem Chlordioxid-Einsatz von 0,34 mg/L nach nur einer Passage nach einer Haltezeit von 5 Minuten erreicht. Eine Dosierung von 0,4 mg/L ClO<sub>2</sub> ist nach den bisherigen Experimenten ausreichend um die gewünschte Keimzahlreduktion von 4 Zehnerpotenzen zu erreichen. Hierbei wird zunächst vorausgesetzt, dass sich die im Prozesswasser vorhandenen Mikroorganismen analog zu den in den bisherigen definierten Experimenten verwendeten *Escherichia coli* verhalten. Die Analysen des Prozesswassers im Chemieunternehmen zeigen jedenfalls einen hohen Anteil „coliformer Keime“.

### 3.5 Ökonomische/ökologische Bilanzierung in Abgrenzung zum Stand der Technik (AP 5 – TUM, CRENANO)

Um eine erste ökonomische und ökologische Abgrenzung zum Stand der Technik durchführen zu können, wurde eine vergleichende Analyse zwischen dem bestehenden Beispielprozess zur industriellen Prozesswasseraufbereitung mit UV-

Entkeimung und Cl<sub>2</sub>-Dosierung und der möglichen Alternative mit Kavitationsreaktor und ClO<sub>2</sub>-Dosierung (siehe Abschnitt 3.4) durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind hierzu die wesentlichen Kostenfaktoren aufgelistet.

**Tabelle 2:** Kostenschätzungen zur kontinuierlichen Prozesswasseraufbereitung in einer Produktionsanlage der chemischen Industrie mit UV-Entkeimung und Cl<sub>2</sub>-Dosierung („Bestehender Prozess“) und mit Kavitationsentkeimer und ClO<sub>2</sub>-Dosierung („Kavitationsentkeimung“)

Kosten	Bestehende Prozess	Kavitationsentkeimung
Investitionskosten der gesamten Anlage (Pumpen, Dosiereinheit, UV-Entkeimer bzw. Kavitationsstrecke) in 1000 €	4,5 (UV) 4,0 (Cl <sub>2</sub> )	5,0 (Kavitation) 5,0 (ClO <sub>2</sub> )
Wartungskosten pro Jahr in 1000 €	1,0	0,5
Energiebedarf (Anschlussleistung) in kW	0,7	3,0
Geschätzte Energiekosten / m <sup>3</sup> behandeltes Brauchwasser in €/m <sup>3</sup>	0,06	0,24
Einsatzmenge an Chlor bzw. Chlordioxid in g/m <sup>3</sup>	12	0,4
Einsatzmenge an Cl in Mol/m <sup>3</sup>	0,34	0,006
Chemikalienkosten / m <sup>3</sup> behandeltes Brauchwasser in €/m <sup>3</sup>	0,25	0,8
Gesamtkosten / m <sup>3</sup> behandeltes Brauchwasser (Nutzung Anlage 10 Jahre zu 2000 h/a) in €/m <sup>3</sup>	0,77	1,42

Die Analyse der Investitions- und Betriebskosten zeigt für diesen Anwendungsfall eindeutig deutlich höhere Kosten von 0,65 €/m<sup>3</sup> beim Einsatz eines Kavitationsreaktors in Kombination mit ClO<sub>2</sub>-Dosierung im Vergleich zur bestehenden Prozesswasserentkeimungsanlage mit UV und nachfolgender Cl<sub>2</sub>-Dosierung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Betriebsbedingungen des Kavitationsentkeimers in Kombination mit ClO<sub>2</sub>-Dosierung noch nicht optimiert sind. Durch eine Optimierung könnten sowohl der Energiebedarf der Pumpe gesenkt, als auch eine weitere Einsparung an ClO<sub>2</sub> erreicht werden.

Wird statt ClO<sub>2</sub> in Kombination mit dem Kavitationsentkeimer Cl<sub>2</sub> eingesetzt, könnten sich die Kosten bei diesem Prozessbeispiel zur Prozesswasseraufbereitung in der chemischen Industrie um 16 % auf 0,65 €/m<sup>3</sup> gegenüber dem Stand der Technik reduzieren lassen. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass bei der Kombination mit Cl<sub>2</sub> dieselbe Einsparung an

Desinfektionsmittel wie bei  $\text{ClO}_2$  erzielt werden kann (ca. 50 %). Dies ist experimentell noch nicht untersucht.

Ein entscheidender Vorteil für das Chemieunternehmen ergibt sich aus der Möglichkeit, den Chloreinsatz stark zu reduzieren, da damit das bisherige Problem der Verschleppung von Restchlor durch das Prozesswasser in das eigentliche Produkt praktisch ausgeschlossen ist, bzw. die Produktspezifikation in dieser Hinsicht auf jeden Fall sicher eingehalten werden kann.

Bezüglich der ökologischen Bilanz lassen sich klare Vorteile des Kombinationsverfahrens Kavitationsentkeimer und  $\text{ClO}_2$ -Dosierung aufzeigen: Über 96 % der absoluten Chlormenge können im Vergleich zum Stand der Technik eingespart werden, um dieselbe Keimzahlreduktion zu erreichen. Auch wenn die Darstellung von Chlordioxid noch teurer ist als bei Chlor, so ergibt sich doch ökologisch gesehen eine größere Ressourceneinsparung und Entlastung der Umwelt allein schon bei der Produktion der Desinfektionsmittel.

Da die Toxizität von Chlordioxid für Vertebraten weit geringer ist als die von Chlor (Zavaletta, 1992) ergibt sich eine sicherere Handhabung und Dosierung. Überdosierung oder Leckagen im Bevorratungs- bzw. Dosiersystem haben nicht gleich akutes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt zur Folge.

Ein weiterer Vorteil von Chlordioxid gegenüber Chlor ist die viel geringere Reaktionsneigung mit im Wasser vorhandenen organischen Inhaltstoffen. Damit werden beispielsweise weniger Chloramine oder halogenierte Kohlenwasserstoffen (z.B. Trihalogenmethane, Symons et al, 1981) gebildet, von denen viele wieder toxisch kanzerogen oder umweltschädlich sind.

Für das keiminaktivierende Potential ergibt sich bei  $\text{ClO}_2$  trotzdem eine höhere Effektivität als bei Chlor, da es spezifischer wirkt und über einen größeren pH-Bereich kaum an Wirksamkeit verliert, sowie auch eine stabilere Depotwirkung zeigt (Narkis und Kott, 1992). Die Effektivität ergibt sich aus dem biologischen Wirkmechanismus, da gezielt die bakterielle oder virale RNA, und damit auch die zelluläre Proteinexpression, geschädigt wird und weniger allgemeine Reaktionen mit dem organischen Rest der Zelle auftreten (Bernarde et al, 1967). Durch Kombination mit Kavitation ist somit eine Steigerung dieses Reaktionsmechanismus zu bewirken, da durch die transiente Perforierung der Zellmembran das Chlordioxid besser und schneller an den Wirkort in der Zelle gelangt.

Durch Optimierung der Prozessbedingungen und Prozessführung könnte wie oben bereits angeführt die Einsatzmenge an Chlordioxid noch um 20 – 50 % reduziert werden, um dieselbe Keimzahlreduktion zu erreichen. Damit würde sich auch ein großes Einsatzspektrum für viele weitere Bereiche der Entkeimung von Prozesswässern eröffnen, die bis jetzt noch zu hohe oder unerwünschte Mengen an Desinfektionsmitteln benötigten.

## 4 Öffentlichkeitsarbeit und Kooperationen

### 4.1 Öffentlichkeitsarbeit

- 22.11.2006: Austausch von Informationen zwischen CRENANO und Wacker Chemie AG (Burghausen, Deutschland) zur Prozesswasseraufbereitung für eine Produktionsanlage.
- 27.03.2007: Präsentation und Informationsgespräch von CRENANO mit ESAU&HUEBER (Schrobenhausen, Deutschland) zum möglichen Einsatz von Kavitationsentkeimern in der Getränkeindustrie.
- 12.12.2007: Präsentation und Informationsgespräch von CRENANO mit Fluitec Georg AG (Wintherthur, Schweiz)
- 26.03.2008: Präsentation und Informationsgespräch von CRENANO mit Lutz-Jesco GmbH (Wedemark, Deutschland) zum möglichen Einsatz von Kavitationsentkeimern in der Wasseraufbereitung von Schwimmbädern.
- 08.05.2008: Informationsgespräch von TUM mit Lutz-Jesco GmbH (Wedemark, Deutschland) in Garching zur Entkeimung mit hydrodynamischer Kavitation.

### 4.2 Kooperation

Während der Projektlaufzeit fanden im Durchschnitt 2 - 3 mal im Monat Projektbesprechungen oder gemeinsame experimentelle Untersuchungen auf Mitarbeiterebene statt.

Darüber hinaus haben folgende Projekttreffen mit allen Projektbeteiligten zur Diskussion der bisher erzielten Ergebnisse und Absprache zur weiteren Vorgehensweise stattgefunden am:

- 20.10.2006: 1. Projekttreffen (*„kick-off“*)
- 23.01.2007: 2. Projekttreffen
- 05.10.2007: 3. Projekttreffen
- 19.12.2007: 4. Projekttreffen
- 29.02.2008: 5. Projekttreffen

## 5 Fazit

Obwohl sich mit entsprechend gestalteten Kavitationsentkeimern suspendierte starre Partikel alleine durch hydrodynamische Kavitation effizient zerkleinern lassen, konnte trotz umfangreicher reaktionstechnischer Untersuchungen in einer eigens entwickelten halbertechnischen Versuchsanlage in keinem Fall eine wirtschaftlich nutzbare Konfiguration zur Entkeimung von Prozesswässern identifiziert werden. Erst die Kombination von geeigneten Kavitationsentkeimern und Desinfektionsmittel (hier beispielsweise  $\text{ClO}_2$ ) ermöglicht eine effiziente Keimzahlreduktion. An einem Beispiel zur Prozesswasseraufbereitung konnte gezeigt werden, dass mit diesem kombinierten Verfahren über 96 % der absoluten Chlormenge gegenüber dem Stand der Technik eingespart werden

können. Technologisch besteht allerdings noch Optimierungsbedarf, um ökonomisch konkurrenzfähig zu werden.

## 6 Literatur

- Sivakumar M., Pandit A. B. 2001: Ultrasound enhanced degradation of Rhodamin B: optimization with power density. *Ultrasonics Sonochemistry* **8**: 233 - 240
- Vogel A., I. Aplitz, K. Nahen, P. Schmidt, E. Brujan: Cavitation and jetting in laser-induced pulsed tissue ablation. 14. DEGA–Workshop Physikalische Akustik; Bad Honnef 19.10.2007
- Hensel K., M. P. Mienkina, M. Mleczko, M. Siepmann, K. Tiemann, S. A. Hahn, A. Maghnouj, G. Schmitz: Therapeutische Anwendung von Ultraschall-Kontrastmitteln. 14. DEGA–Workshop Physikalische Akustik; Bad Honnef 19.10.2007
- Ward M., Wu J., Chiu J. 2000: Experimental Study of the Effects of Optison® Concentration on Sonoporation *In Vitro*. *Ultrasound in Med. & Biol.* **26**: 1169-1175
- Van Wamel A., Kooiman K., Harteveld M., Emmer M., Ten Cate F. J., Versluis M., De Jong N. (2006): Vibrating microbubbles poking individual cells: Drug transfer into cells via sonoporation. *J. of Controlled Release* **112**: 149-155
- Zavaletta O. (US EPA) 1992: Chlorine Dioxide, Risk Assessment for Drinking Water. Second int. Symposium – Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues; Houston USA 1992
- Symons J. M. et al. 1981: Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water. EPA-600/2-81-156; Cincinnati USA
- Narkis N., Kott Y. 1992: Comparison between chlorine dioxide and chlorine effluents. *Water Science and Technology* **26**, 7-8: 1483-1492
- Bernarde M. A., Snow W. B., Olivierie V. P., Davidson B. 1967: Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide. *Applied Microbiology* **15**, 2: 257 - 265