



(10) **AT 514910 B1 2020-10-15**

(12) **Patentschrift**

|      |                    |            |      |           |                  |           |
|------|--------------------|------------|------|-----------|------------------|-----------|
| (21) | Anmeldenummer:     | A 589/2014 | (51) | Int. Cl.: | <b>C02F 1/72</b> | (2006.01) |
| (22) | Anmeldetag:        | 24.07.2014 |      |           | <b>C02F 1/76</b> | (2006.01) |
| (45) | Veröffentlicht am: | 15.10.2020 |      |           | <b>C02F 1/66</b> | (2006.01) |

(30) Priorität:  
09.10.2013 DE 102013111150.5 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:  
US 2003038277 A1  
US 2008107701 A1  
FR 2830169 A1  
WO 9929632 A1  
US 4087360 A  
DE 202012003713 U1

(73) Patentinhaber:  
Witty GmbH & Co. KG  
86424 Dinkelscherben (DE)

(72) Erfinder:  
Farkhar Human  
86465 Welden (DE)

(74) Vertreter:  
BEER & PARTNER PATENTANWÄLTE KG  
1070 Wien (AT)

(54) **Wässrige Suspension zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser**

(57) Verwendung eines Komplexierungsmittels, welches eine Mischung von Polyphosphaten und Polycarboxylaten und/oder eine Mischung von Polyphosphaten und Phosphonaten enthält, als Dispergierungsmittel zum Dispergieren von festen Calciumhypochlorit-Partikeln in einer wässrigen Calciumhypochlorit-Suspension, wobei das Komplexierungsmittel der Calciumhypochlorit-Suspension als wässrige Lösung in einer Konzentration zugegeben wird, so dass die Konzentration des Komplexierungsmittels bezogen auf die Konzentration des suspendierten Calciumhypochlorits im Bereich von 1 % bis 24 % liegt.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Komplexmierungsmittels als Dispergierungsmittel in wässrigen Suspensionen zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser, sowie ein Verfahren zur Dosierung einer wässrigen Suspension in ein wässriges System.

**[0002]** Calciumhypochlorit wird zur Herstellung von wässrigen Suspensionen verwendet, die als Wasseraufbereitungslösung zur Desinfektion in Schwimmbadwasser eindosiert werden. Bei der Herstellung und Dosierung einer Calciumhypochlorit-Suspension in wässrige Systeme, wie z.B. Schwimmbadwasser, kommt es immer wieder zu Dosierunterbrechungen, da sich in der alkalischen Suspension ungelöste, schwerlösliche Calciumverbindungen wie beispielsweise Calciumcarbonat („Kalk“), Calciumsulfat („Gips“) oder Calciumhydroxid ablagern und zusätzlich bilden. Man kann, wie in DE 10 2006 045 109 A1 beschrieben, diese Ablagerungen mit Salzsäure lösen, was allerdings zum einen umweltschädlich und zum anderen für das Bedienpersonal gesundheitsgefährdend sein kann. Die Herstellung und Dosierung kann auch mittels einer Dosiervorrichtung gemäß DE 20 2012 003713 U1 erfolgen, mit der die zunächst nicht gelösten und festen Bestandteile des Calciumhypochlorits in der Suspension auch ohne Zuführung einer Säure weitgehend aufgelöst oder aus der Suspension entfernt werden können. Allerdings verstopfen diese Stoffe trotzdem mit der Zeit Dosierpumpen, Dosierleitungen, Schläuche und Dosierventile der Dosiervorrichtung.

**[0003]** Aus den Veröffentlichungen US 2008/0107701 A1, WO 99/29632 A1, US 4,087,360 A und US 2003/0038277 A1 sind feste Kompositionen, beispielsweise in Tabletten- oder Pulverform, zur Wasserbehandlung mit einer vorgegebenen Mischung von Calciumhypochlorit mit wenigstens einem Zusatzstoff bekannt. Die festen Kompositionen können dem zu behandelnden Wasser zugegeben werden, wobei die Zusatzstoffe Ablagerungen von Kalk vermeiden sollen. Die US 2008/0107701 A1 und die WO 99/29632 A1 offenbaren dabei Polyphosphate als Zusatzstoffe. Die US 4,087,360 A schlägt die Verwendung von Alkalimetall-Polyacrylaten und die US 2003/0038277 A1 Polymeralkalisalze, unter anderem Maleat- und Carboxylat-Phosphonate und Polycarboxylate, als Bestandteile von Zusatzstoffen vor, mit denen festes Calciumhypochlorit beschichtet oder in welche das feste Calciumhypochlorit eingeschlossen werden kann.

**[0004]** Aus der FR 2 830 169 A1 ist eine bakterizide Wasserbehandlungs-Komposition aus Natrium- oder Calcium-Hypochlorit und Polyphosphaten als Komplexmierungsmittel bekannt, wobei die Polyphosphate Korrosion vermeiden sollen, indem sie Metallionen, insbesondere Eisen, komplexieren.

**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer wässrigen Suspension zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser, wobei in der Suspension das Calciumhypochlorit und ggf. vorhandene unlösliche Begleitfeststoffe besser dispergiert bzw. suspendiert sind oder wenigstens zum Teil in gelöster Form vorliegen. Es soll weiterhin eine längere wartungsfreie Betriebsdauer der Dosiervorrichtung gewährleistet werden, mit der die Suspension in ein wässriges System dosiert wird.

**[0006]** Gelöst wird die Aufgabe mit der Verwendung eines Komplexmierungsmittels, welches Polyphosphate und Polycarboxylate und/oder Polyphosphate und Phosphonate enthält, als Dispergierungsmittel zum Dispergieren von festen Calciumhypochlorit-Partikeln und ggf. vorhandenen wasserunlöslichen Begleitstoffen in einer wässrigen Calciumhypochlorit-Suspension. Durch die Hinzufügung des Komplexmierungsmittels in die Calciumhypochloritsuspension werden die suspendierten Calciumhypochlorit-Partikel und ggf. vorhandene wasserunlösliche Begleitstoffverbindungen dispergiert oder zumindest teilweise aufgelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung sind in den abhängigen Ansprüchen aufgezeigt. Zur Lösung der Aufgabe trägt auch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 5 bei.

**[0007]** In der erfindungsgemäßen Verwendung dient die Zugabe des Komplexmierungsmittels in die Calciumhypochloritsuspension zum Dispergieren oder zumindest teilweisen Auflösen der fes-

ten Calciumhypochlorit-Partikel und der wasserunlöslichen Begleitstoffe in der Suspension. Das zugegebene Komplexierungsmittel wirkt als Dispergierungsmittel und ermöglicht dadurch die Herstellung einer vollständig dispergierten und/oder im Wesentlichen vollkommen gelösten Calciumhypochlorit-Suspension und bewirkt eine bessere Dosierung der Calciumhypochlorit-Suspension in das wässrige System.

**[0008]** Das Vorliegen von festen Teilchen und Begleitstoffen in einer Calciumhypochlorit-Suspension zur Desinfektion von Schwimmbadwasser und ähnlichen keimhemmend auszubildenden Gewässern birgt beim längeren Einsatz einer Dosiervorrichtung, mit der die Suspension dem wässrigen System zudosiert wird, die Gefahr des Ablagerns und schließlich Zusetzens von Teilen der Einrichtung durch die festen, nicht gelösten oder nicht dispergierten bzw. suspendierten Partikel. Insbesondere Calciumverbindungen lagern sich an bestimmten, für die Abscheidung günstigen Stellen in der Dosiervorrichtung ab und können den Transport der Suspension stören und im Extremfall zum Stillstand bringen. Um diese schwerlöslichen Calciumverbindungen in der Suspension zu dispergieren oder zu lösen, damit die wässrige Suspension dann störungs- bzw. unterbrechungsfrei dosiert werden kann, wird der Calciumhypochlorit-Suspension erfindungsgemäß ein Zusatzstoff in Form eines Komplexierungsmittels zugegeben. Das Komplexierungsmittel wirkt dabei als Dispergierungsmittel und führt zum Dispergieren der (in Wasser nicht löslichen) Feststoffpartikel, insbesondere der calciumhaltigen Feststoffe wie z.B. Calciumcarbonat und Calciumhydroxid, in der wässrigen Suspension und gewährleistet dadurch eine störungsfreie Dosierung der Suspension in ein wässriges System. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, dass die suspendierten Calciumhypochlorit-Partikel und unlöslichen Begleitstoffverbindungen bzw. Begleitstoffverbindungsteilchen nicht nur in Schwebe gehalten, sondern überraschenderweise zum Teil komplett aufgelöst werden.

**[0009]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Dispergierungsmitteln handelt es sich um nicht saure (alkalische oder neutrale), wasserlösliche Komplexierungsmittel aus den Produktklassen der Polyphosphate, Phosphonate und/oder Polycarboxylate. Bevorzugt ist ein Gemisch aus Polyphosphaten und Polycarboxylaten. Überraschenderweise sind die Polycarboxylate enthaltenden Komplexierungsmittel chlorstabile (bis 8 % Calciumhypochlorit) Produkte.

**[0010]** Generell werden diese Komplexierungsmittel als wässrige Lösung dem Ansatzwasser für die Calciumhypochloritsuspension so zugesetzt, dass die Konzentration des Dispergierungsmittels, bezogen auf die suspendierte Calciumhypochloritkonzentration 1 % bis 24 % beträgt und bevorzugt die Konzentration im Bereich von 2 bis 16 % liegt. Damit wird zwar keine vollständige Komplexierung der unlöslichen Bestandteile erreicht, aber die Calciumhypochloritsuspensionen können selbst bei diesen unterstöchiometrischen Zugabemengen problemlos dosiert werden. Die Komplexierungsmittel können dabei in Kombination untereinander, ausgewählt aus den vorgenannten Produktgruppen, zum Beispiel in den unten genannten Mengenbereichen bei beliebigen Mischungsverhältnissen zur Anwendung kommen.

**[0011]** Das der Suspension als Zusatzstoff zugegebene Komplexierungsmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 28-50, vorzugsweise 33-45, besonders bevorzugt 38-40 Gew.-% Polyphosphat; 2-8, vorzugsweise 3-7, besonders bevorzugt 4-6 Gew.-% Polycarboxylate; sowie 0,4-1,6, vorzugsweise 0,6-1,4, besonders bevorzugt 0,8-1,2 Gew.-% Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid und als Rest Wasser.

Als Polycarboxylat haben sich Produkte der Sokalan-Reihe, insbesondere das Produkt Sokalan PA 30 CL, als tauglich erwiesen. Sokalan PA 30 CL ist eine Lösung von Polyacrylat und dieses hat eine mittlere molare Masse von ca. 8000 g/Mol (gemessen durch die GPC-Methode). Die Viskosität der ca. 45 %igen Lösung beträgt ca. 1300 mPas (gemessen mit dem Brookfield-Viskosimeter).

**[0012]** Kaliumtripolyphosphat wird als Lösung, insbesondere als 50%ige Lösung bereitgestellt. Der pH-Wert liegt bei 11. Auch andere Alkalipolyphosphate sind zusätzlich zu Kaliumtripolyphosphat oder stattdessen verwendbar.

**[0013]** Phosphonate sind Salze der organischen Phosphonsäuren. Der organische Rest kann z.B. ein Alkylrest oder ein Arylrest sein. Mehrere Phosphonatreste können in einem Molekül vor-

liegen. Ähnlich den Polyaminosäuren lassen sich durch Verbrückung auch Aminopolyphosphonsäuren herstellen. Die Phosphonate können als Komplexierungsmittel und Builder eingesetzt werden. Beispiele von Phosphonaten sind HEDP, ATMP, NTMP, DTPMP, EDTMP oder PBTC. Phosphonate sind in der Regel bakteriell abbaubar.

**[0014]** Die Zugabe der Komplexierungsmittel erfolgt zweckmäßig mengenproportional, vorzugsweise bei der Herstellung der Calciumhypochlorit-Suspension. Die Calciumhypochlorit-Suspension kann in der nachstehend erläuterten Vorrichtung gemäß DE 20 2012 003713 U1 hergestellt und in ein wässriges System dosiert werden. Bei dieser Dosiervorrichtung mit einer Suspendiereinrichtung und einer Dosiereinrichtung wird wenigstens ein Teil der Calciumhypochlorit-Suspension aus einer Zuleitung, über welche die Suspension von der Suspendiereinrichtung in die Dosiereinrichtung geleitet wird, in eine Rückführleitung abgezweigt und durch die Rückführleitung in die Suspendiereinrichtung zurückgeführt. Diese Rückführung eines Teils der Calciumhypochlorit-Suspension in die Suspendiereinrichtung erfolgt dabei also im Kreislaufbetrieb. Geeignete Umlaufzeiten für den Kreislaufbetrieb liegen dabei im Bereich von 1 bis 100 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 5 Sekunden und 45 Sekunden. Durch die Rückführung eines Teils der Suspension in die Suspendiereinrichtung, welche zweckmäßig durch permanentes Umpumpen mit einer Pumpe erfolgt, werden die nicht gelösten und festen Calciumhypochlorit-Partikel mechanisch zerkleinert und können dadurch dann in der Suspension aufgelöst werden. Die mechanische Zerkleinerung wird durch die Verwendung einer Kreiselpumpe, welche Schaufelräder umfasst, unterstützt. Durch das Umpumpen der Suspension wird diese in der Suspendiereinrichtung ferner in Turbulenz versetzt, was die Dispergierung der Calciumhypochlorit-Partikel fördert. Eine Turbulenz der Suspension kann, alternativ oder ergänzend zum Umpumpen, auch durch ein Rührwerk erzeugt werden.

**[0015]** Eine verbesserte chemische Dispergierung oder gar Lösung der festen Partikel erfolgt nach Zugabe des Dispergierungsmittels (Komplexierungsmittel) in die Suspendiereinrichtung. Die Schaufelräder der Kreiselpumpe zerkleinern zudem die noch festen Calciumhypochlorit-Partikel der Suspension, welche mit der Kreiselpumpe umgepumpt wird. Die durch das Umpumpen der Suspension zerkleinerten Calciumhypochlorit-Partikel, die sich in der Suspension nicht aufgelöst haben, können in der zerkleinerten Form problemlos durch die Dosiereinrichtung in das wässrige System dosiert werden oder werden durch das der Suspension als Zusatzstoff zugegebene Dispergierungsmittel so komplexiert, dass eine wesentlich höhere Menge an gut dispergiertem Calciumhypochlorit und/oder der jeweiligen Begleitstoffe vorliegt, so dass eine Ablagerung von Feststoffen im System weitgehend unterbleibt. Dadurch werden die Wartungsabstände für die Dosiervorrichtung erheblich verlängert und die Teile der Einrichtung geschont. Die Calciumhypochlorit-Suspension ist damit zumindest im Wesentlichen vollständig dispergiert und/oder vollkommen gelöst, wobei der Begriff "im Wesentlichen" eine mindestens doppelte Standzeit als ohne Zusatz beschreibt.

**[0016]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, in dem eine Komplexierung einer Calciumhypochlorit-Lösung erfolgt:

#### VERSUCHSBESCHREIBUNG:

**[0017]** In einem Versuch werden zu einer 8 %igen Calciumhypochloritsuspension zur benötigten vollständigen Calciumkomplexierung äquivalente Mengen des nachstehenden Zusatzstoffs als Komplexierungsmittel/Dispergierungsmittel zugegeben.

**[0018]** Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden bspw. zu 90 ml 8%iger Calciumhypochloritsuspension 131 ml des Zusatzstoffs als Dispergierungsmittel zugegeben. Bei der portionsweisen Zugabe des Zusatzstoffs entstehen zuerst voluminöse weiße Flocken, die sich bei weiterer Zugabe auflösen und in eine fast klare Lösung übergehen. Dabei dickt die Mischung kurzfristig ein, verflüssigt sich aber wieder bei weiterer Zugabe. Als Endresultat erhält man leicht opake schwach gelbliche Lösungen.

**[0019]** Ein bevorzugter Zusatzstoff (Dispergierungsmittel) zur vollständigen Dispergierung des Calciumhypochlorit und der wasserunlöslichen Begleitstoffe in einer Calciumhypochloritsuspen-

sion setzt sich wie folgt zusammen:

| Nr. | Rohstoff                                                  | % Gewichtsanteil in der Rezeptur des Zusatzstoffs |
|-----|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1   | Leitungswasser                                            | 9,4                                               |
| 2   | Komplexbildner aus der Gruppe der Polycarboxylate (50%ig) | 10,0                                              |
| 3   | Natronlauge (50%ig)                                       | 2,0                                               |
| 4   | Kaliumtripolyphosphatlösung (50 %ig)                      | 78,6                                              |
|     |                                                           | 100%                                              |

**[0020]** Diese bevorzugte Zusammensetzung eines Komplexierungsmittels/Dispergierungsmittels wird als Zusatzstoff in wässriger Lösung dem Ansatzwasser einer Calciumhypochloritsuspension zugesetzt, so dass die Konzentration des Komplexierungsmittels bezogen auf die suspendierte Calciumhypochloritkonzentration 1 % bis 24 % beträgt und bevorzugt im Bereich von 2 bis 16 % liegt. Die sich dadurch ausbildenden Suspensionen können selbst bei diesen unterstöchiometrischen Zugabemengen des als Komplexierungsmittel/Dispergierungsmittel zugegebenen Zusatzstoffes problemlos mit den bekannten Dosiervorrichtungen in ein wässriges System dosiert werden, ohne dass es zu Störungen beim Dosiervorgang, insbesondere zu Verstopfungen in der Dosiervorrichtung, kommt.

## Patentansprüche

1. Verwendung eines Komplexmierungsmittels, welches eine Mischung von Polyphosphaten und Polycarboxylaten und/oder eine Mischung von Polyphosphaten und Phosphonaten enthält, als Dispergierungsmittel zum Dispergieren von festen Calciumhypochlorit-Partikeln in einer wässrigen Calciumhypochlorit-Suspension, wobei das Komplexmierungsmittel der Calciumhypochlorit-Suspension als wässrige Lösung in einer Konzentration zugegeben wird, so dass die Konzentration des Komplexmierungsmittels bezogen auf die Konzentration des suspendierten Calciumhypochlorits im Bereich von 1 % bis 24 % liegt.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel Kaliumtripolyphosphat und Polycarboxylate enthält.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel Kaliumtripolyphosphat und Polycarboxylate sowie ein Alkalimetallhydroxid enthält.
4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel 28-50 Gew.-% Kaliumtripolyphosphat, 2-8 Gew.-% Polycarboxylate, 0,4-1,6 Gew.-% Natriumhydroxid und als Rest Wasser enthält.
5. Verfahren zur Dosierung einer wässrigen Suspension in ein wässriges System unter Einsatz einer Dosiervorrichtung, welche eine Suspendiereinrichtung, in der pulver-, granulat oder tablettenförmiges Calciumhypochlorit durch Zugabe von Wasser in eine Calciumhypochlorit-Suspension suspendiert wird, und eine Dosiereinrichtung umfasst, mit der die Calciumhypochlorit-Suspension in das wässrige System geleitet wird, wobei die Calciumhypochlorit-Suspension aus der Suspendiereinrichtung mit einer Saugpumpe angesaugt und über eine Zuleitung der Dosiereinrichtung zugeführt wird und wenigstens ein Teil der Calciumhypochlorit-Suspension aus der Zuleitung in eine Rückführleitung abgezweigt und durch die Rückführleitung in die Suspendiereinrichtung zurück geführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Calciumhypochlorit-Suspension ein Komplexmierungsmittel in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, wobei das Komplexmierungsmittel eine Mischung von Polyphosphaten und Polycarboxylaten und/oder eine Mischung von Polyphosphaten und Phosphonaten enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel Kaliumtripolyphosphat und Polycarboxylate enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel Kaliumtripolyphosphat und Polycarboxylate sowie ein Alkalimetallhydroxid enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel 28-50 Gew.-% Kaliumtripolyphosphat und 2-8 Gew.-% Polycarboxylate sowie als Rest Wasser enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Komplexmierungsmittel 28-50 Gew.-% Kaliumtripolyphosphat, 2-8 Gew.-% Polycarboxylate, 0,4-1,6 Gew.-% Natriumhydroxid und als Rest Wasser enthält.

**Hierzu keine Zeichnungen**