

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/069632 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C02F 1/76 (2006.01) **C01B 11/02** (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/063637

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2009 (19.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008055016.7
19. Dezember 2008 (19.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **INFRACOR GMBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-
Straße 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DUVE, Hans**
[DE/DE]; Feldweg 3, 48249 Dülmen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR TREATING WATER AND AQUEOUS SYSTEMS IN PIPELINES WITH CHLORINE DIOXIDE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON WASSER UND WÄSSRIGEN SYSTEMEN IN ROHRLEI-
TUNGEN MIT CHLORDIOXID

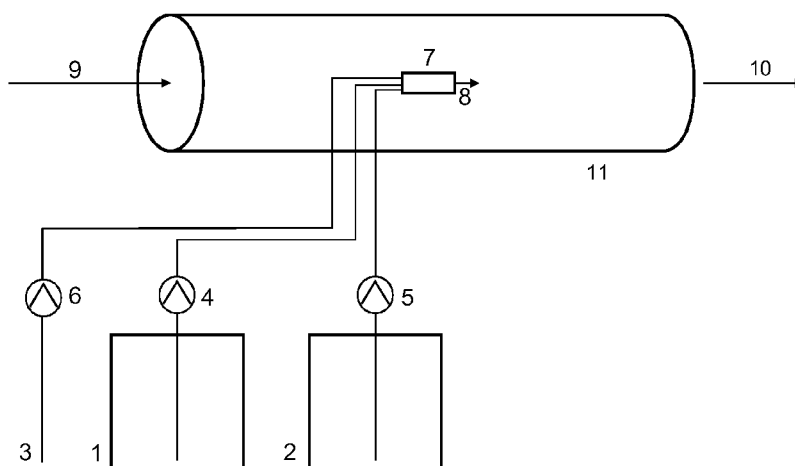


Fig. 1

(57) Abstract: Method for treating water and aqueous systems in pipelines with chlorine dioxide, wherein the reaction space in which the ClO₂ is generated is surrounded completely by the water (9) to be treated, and the reaction space is part of a mobile device (14), which can be introduced and removed again independently of the pressure state in the pipeline (11).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen in Rohrleitungen mit Chlordioxid, wobei der Reaktionsraum, in dem das ClO₂ erzeugt wird, vollständig von dem zu behandelndem Wasser (9) umgeben ist und der Reaktionsraum Bestandteil einer mobilen Vorrichtung (14) ist, die unabhängig vom Druckzustand der Rohrleitung (11) eingebracht und wieder entfernt werden kann.

WO 2010/069632 A1

Verfahren zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen in Rohrleitungen mit Chlordioxid

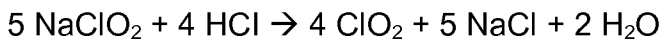
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen
5 – im Folgenden die zu behandelnden Systeme genannt - in Rohrleitungen mit Chlordioxid (ClO_2).

Chlordioxid wird wegen hoher bakterizider, virizider und algizider Wirkung in der Wasseraufbereitung und zur Behandlung von wässrigen Systemen verwendet. Wässrige
10 Systeme werden in einer Vielzahl von technischen Prozessen, wie z. B. in der Lebensmittelindustrie, bei Brauprozessen, in der Getränkeindustrie und bei der Papierherstellung unter anderem als Transportmittel, als Heiz- und Kühlmittel und zu Waschzwecken verwendet. Der Transport der wässrigen Systeme innerhalb der technischen Prozesse erfolgt vorrangig in Rohrleitungen. In der Regel muss das
15 biologische Wachstum in diesen Systemen durch Verwendung von Bioziden, wie z. B. Chlordioxid, begrenzt werden. Auf Grund der Explosionsneigung von gasförmigem Chlordioxid ($c > 300 \text{ g/m}^3$) und Chlordioxidlösungen ($c > 26 \text{ g/l}$), kann Chlordioxid nicht in komprimierter Form oder in Lösungen mit höheren Konzentrationen gelagert werden. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften muss Chlordioxid am Verwendungsort
20 hergestellt werden. Dies geschieht durch Mischen von Grundchemikalien in speziellen Reaktoren von Chlordioxidherzeugungsanlagen. Die Chemikalienvorratsbehälter, die Dosiereinrichtungen sowie der Reaktor der Chlordioxidanlagen bilden eine apparative, örtlich zusammenhängende Einheit, welche in der Regel in personenbegangenen Räumen aufgestellt ist.

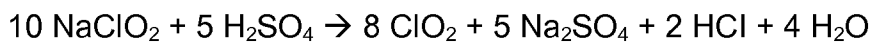
25 Es gibt mehrere, aber hauptsächlich drei grundlegende Verfahren, für die Synthese von ClO_2 , die kommerziell zur Wasserbehandlung benutzt werden. Diese Verfahren benutzen Natriumchlorit (NaClO_2) als eines der Ausgangsmaterialien. Die grundlegende Chemie der drei Verfahren ist nachstehend erläutert. Die dabei eingesetzten Stoffe werden als
30 Einsatzchemikalien oder auch Reaktanten bezeichnet.

1. Verfahren mit Natriumchlorit und starker Säure

Im ersten Verfahren wird eine starke Säure zusammen mit Natriumchlorit eingesetzt. Die starke Säure ist meistens Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Unter Verwendung
5 von Chlorwasserstoffsäure lautet die Reaktionsstöchiometrie:

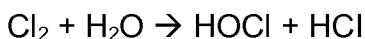


Außerdem kann Chlordioxid unter Verwendung von Schwefelsäure entsprechend der
10 nachstehenden Reaktion gebildet werden:

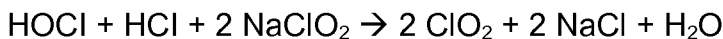


2. Verfahren ausgehend von Natriumchlorit und Chlor

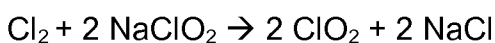
15 Dieses Verfahren verwendet gasförmiges Chlor zusammen mit Natriumchlorit. Die Reaktion läuft in zwei Stufen ab, zuerst mit der Bildung von Chlorwasserstoffsäure.



20 Das Zwischenprodukt, Hypochlorsäure (HOCl), reagiert dann mit Natriumchlorit unter Bildung von Chlordioxid (ClO_2).

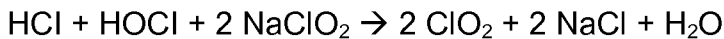
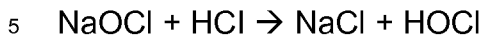


25 Die stöchiometrische Reaktion aus den beiden Gleichungen ist



3. Verfahren ausgehend von Natriumchlorit und Natriumhypochlorit

Im dritten Verfahren wird Natriumhypochlorid (NaOCl) zusammen mit Natriumchlorit verwendet:



Die Synthesereaktionen zur Erzeugung von Chlordioxid werden in der Regel in Reaktoren
10 durchgeführt, die entweder kontinuierlich oder nach dem Batch-Verfahren betrieben werden.

Zwei Explosionsgrenzen müssen bei der Chlordioxidherzeugung berücksichtigt werden:
Mehr als 6 g ClO_2/l Lösung [Kontakt mit Luft] und mehr als 26 g ClO_2/l Lösung
15 [Eigenzersetzung der wässrigen Lösung]. Bei den nach Verfahren 1 bis 3 durchgeführten Chlordioxidsynthesen wird bei der Verwendung von Einsatzchemikalien, die im Reaktionsraum zu einer Konzentration von größer ca. 26 g ClO_2/l Lösung führen würden, dem Reaktionsraum Verdünnungswasser zugegeben, um diese Konzentration der spontanen Eigenzersetzung zu unterschreiten. Die den Reaktionsraum verlassende
20 Chlordioxidlösung, die in der Regel 20 g ClO_2/l oder weniger enthält, wird mit einem weiteren Wasserstrom auf Konzentrationen von etwa kleiner 3 g ClO_2/l Lösung verdünnt.

Damit die zum Stand der Technik gehörenden Verfahren mit befriedigenden Ergebnissen bezüglich Anlagensicherheit, Chlordioxid-Ausbeute und zeitspezifischer
25 Erzeugungsleistung betrieben werden können, werden verschiedene verfahrenstechnische Variationen vorgenommen, unter anderem,

- Einrichtung und Verwendung von Dosierstellen an Rohrleitung mit zu behandelnden Systemen zur Zugabe von außerhalb der Rohrleitung erzeugtem Chlordioxid.
- Verwendung von verdünnten Einsatzchemikalien: Unterschreitung der Konzentrationen
30 der erzeugten Chlordioxid-Lösung auf kleiner 26 g/l bzw. kleiner 6 g/l.

- Erzeugung von Unterdruck im Reaktor durch Anlegen eines Vakuums: Reduzierung der Chlordioxid-Konzentration in der Gasphase auf $< 300 \text{ g/m}^3$.
- Erzeugung von Reaktorüberdruck, z. B. durch Verwendung von Druckhalteventilen an Reaktorausgang: Verhinderung der Entstehung einer Gasphase durch Überschreitung
5 der Löslichkeitsgrenze von Chlordioxid; Erhöhung der Ausbeute.
- Verwendung von Batch-Verfahren mit langen Reaktionszeiten: Erhöhung der Ausbeute bei Verwendung von verdünnten Einsatzchemikalien.
- Einsatz von überstöchiometrischen Säuremengen beim Chlorit/Säure-Verfahren und Einsatz von überstöchiometrischen Chlormengen beim Chlorit/Chlor-Verfahren:
10 Erhöhung der Ausbeute.

Trotz Anwendung dieser Verfahrensweisen kann es bei einem nicht bestimmungsgemäßen Betrieb der Chlordioxidherzeugungsanlagen, z. B. durch Ausfall des Verdünnungswassers oder durch Versagen der Druckreglung zu einer Spontanzerstörung
15 (Explosion) von Chlordioxid kommen, oder Chlordioxid kann durch Undichtigkeiten oder Bruch von Trennflächen zwischen der chlordioxidhaltigen Lösung und der Umgebung zu Gefährdungen im Umfeld der Erzeugungsanlagen führen. Auch die Verwendung von verdünnten Einsatzchemikalien, die zu Chlordioxidlösungen mit einer Konzentration von kleiner 6 g/l führen, und damit der Verzicht auf höhere zeitspezifische
20 Erzeugungsleistungen der Chlordioxidanlagen, kann die Gefährdung der Umgebung der Erzeugungsanlagen durch Überschreitung des MAK-Wertes von 0,1 ppm bei nicht bestimmungsgemäßem Betrieb nicht ausschließen. Um diese Gefährdungen zu minimieren, werden verschiedene Maßnahmen an den Erzeugungsanlagen selbst, als auch an den Aufstellorten der Chlordioxidherzeugungsanlagen realisiert, z. B. aufwendige
25 Wartungsarbeiten an den Erzeugungsanlagen inklusive dem regelmäßigen Austausch der Reaktoren, räumlich isolierte Aufstellorte für die Erzeugungsanlagen, Zwangsbelüftung und Luftüberwachung der Atmosphäre der Aufstellorte durch kontinuierliche Gasanalysen.

Nach der Herstellung der chlordioxidhaltigen Lösungen werden diese, gemäß dem Stand
30 der Technik, mit Druckerhöhungseinrichtungen in die Rohrleitungen gefördert, in welchen

sich die zu behandelnden Systeme befinden. Dieses geschieht beispielsweise über in der Rohrleitung befindliche Anschlussstutzen. Die Dosierleitung für die chlordioxidhaltige Lösung, welche in die Rohrleitung mit den zu behandelnden Systemen hinein ragt, kann nur nach Freistellung dieser Rohrleitung bearbeitet werden. Freistellung bedeutet in diesem Fall Drucklosstellung und Entleerung der systemführenden Rohrleitung. Die Zugabestellen für Chlordioxid liegen häufig in Bypassleitungen, welche vor und hinter der Zugabestelle mit Absperrorganen versehen sind.

Es ergibt sich somit die Aufgabe, die Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen - im Folgenden die zu behandelnden Systeme genannt -, welche sich in Rohrleitungen befinden, mit Chlordioxid sicherer und effizienter auszulegen. Speziell stellt sich die Aufgabe, bei hoher zeitspezifischer Erzeugungsleistung der Chlordioxidverfahren, das Gefährdungspotenzial dieser Art der Behandlung zu minimieren und gleichzeitig den Aufwand für die Sicherheitseinrichtungen zu reduzieren. Alle notwendigen Verfahrensschritte sollten unabhängig von Druckzustand der Rohrleitung, welche das zu behandelnde System enthält, durchführbar sein.

Es sollte ein sicheres Verfahren für Umwelt und Personen gefunden werden unter Vermeidung von Austritt von ClO_2 in die Umwelt, insbesondere in die Räume, in denen die Anlage üblicherweise betrieben wird. Gleichzeitig sollten die Vorteile, die sich durch die Verwendung von konzentrierten Einsatzchemikalien ergeben, wie z. B. geringerer Stofftransport, höhere Reaktionsgeschwindigkeit, höhere Ausbeuten, geringeres Reaktorvolumen nutzbar gemacht werden und die notwendigen Montage- und Wartungsarbeiten für die Chlordioxidbehandlung von zu behandelnden Systemen in Rohrleitungen unabhängig vom Druckzustand der systemführenden Rohrleitung durchführbar sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen in Rohrleitungen mit Chlordioxid, gekennzeichnet durch die Merkmale

1. der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist vollständig von dem zu behandelnden System umgeben,

2. das den Reaktionsraum umgebene System ist gleichzeitig das zu behandelnde System,
3. der Reaktionsraum ist Bestandteil einer mobilen Vorrichtung und die mobile Vorrichtung kann in die Rohrleitung, in der sich das zu behandelnde System befindet,
5 eingebracht und wieder entfernt werden, unabhängig von Druckzustand der Rohrleitung mit dem zu behandelnden System,
4. der Reaktionsraum befindet sich nach der Verwendung der mobilen Vorrichtung in der Rohrleitung mit dem zu behandelnden System,
5. das im Reaktionsraum erzeugte ClO_2 wird in das in der Rohrleitung befindliche, zu
10 behandelnde System abgegeben.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe durch die Maßnahmen gemäß den Ansprüchen und der Beschreibung gelöst werden.

- 15 Erfindungswesentlich für das vorliegende Verfahren sind die Merkmale 1. bis 5. in ihrer Kombination, welches ein sicheres Arbeiten durch Vermeidung des Austritts von ClO_2 in Arbeitsräume oder die Umwelt ermöglicht und negative Auswirkungen explosionsartiger Zersetzungen beseitigt. Der Reaktionsraum ist Bestandteil einer mobilen Vorrichtung, welche unabhängig von Druckzustand der Rohrleitung in diese verbracht und wieder
20 entfernt werden kann. Der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist Bestandteil einer mobilen Vorrichtung und nach Einbringung in die Rohrleitung vollständig von Wasser oder einem wässrigen System umgeben und dieses ist gleichzeitig das zu behandelnde System.

- Die Verlagerung des Entstehungsortes des Chlordioxids, heraus aus den
25 personenbegangenen Räumlichkeiten und dem Lagerort der Einsatzchemikalien, erhöht die Sicherheit signifikant. Undichtigkeiten, bis hin zu Explosionen des Reaktionsraums, werden durch das große Volumen der zu behandelnden Systeme praktisch neutralisiert. Der Reaktionsraum kann in eine, von zu behandelndem System durchflossene und unter Druck stehende Rohrleitung eingebracht werden, und aus dieser auch wieder entfernt
30 werden, ohne den Transport und damit die Nutzung des zu behandelnden Systems in der

Rohrleitung zu unterbrechen. Außerdem befindet sich der Reaktionsraum bevorzugt in der Hauptrohrleitung des zu behandelnden Systems und nicht in einer Bypassleitung zur Hauptleitung, welche durch vor und hinter dem in der Bypassleitung liegenden Zugabeort von Chlordioxid zum zu behandelnden System befindliche Absperrorgane, räumlich
5 isolierbar ist.

Die Vorteile des neuen Verfahrens werden im Folgenden näher erläutert.

10 Die Zugabe von Chlordioxid zu einem, in einer Rohrleitung befindlichen, zu behandelnden System, kann an jedem Ort und bei jedem Druckzustand der Rohrleitung eingerichtet werden. Eine Undichtigkeit des Reaktionsraums, insbesondere des Reaktors, welcher sich in einer Rohrleitung befindet, kann im kontinuierlich an dessen Wand vorbeiströmenden zu behandelnden System einfach und sicher gehandhabt werden. Das
15 bei einer Undichtigkeit des Reaktionsraums insbesondere austretende Chlordioxid wird auf eine unkritische Konzentration verdünnt und abtransportiert. Gleiches gilt für die gegebenenfalls aus dem Reaktionsraum, insbesondere des Reaktors, austretenden Einsatzchemikalien. Da die Synthese von Chlordioxid aus konzentrierten Einsatzchemikalien ohne Verdünnung durch Wasser erfolgen kann, die notwendigen
20 überstöchiometrischen, umsatzsteigernden Mehrmengen an Säure bzw. Chlor verringert werden können und es zusätzlich zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt, ergibt sich eine hohe spezifische Erzeugungsleistung des Reaktionsraums. Durch die Verringerung der notwendigen mittleren Verweilzeit der Reaktanten im Reaktionsraum besteht die Möglichkeit, das Reaktionsraumvolumen zu
25 minimieren, wodurch z. B. der Einbau des Reaktionsraums, insbesondere des Reaktors in eine Rohrleitung möglich wird, welche von zu behandelndem System durchflossen wird.

Außerdem ergibt sich aus sicherheitstechnischer Sicht eine Verbesserung des Verhältnisses zwischen der im Reaktionsraum während der Synthese permanent
30 vorhandenen Chlordioxidmenge und der Menge an zu behandelndem System.

Die Verlagerung des Entstehungsortes des Chlordioxids, heraus aus den personenbegangenen Räumlichkeiten und dem Lagerort der Einsatzchemikalien, erhöht die Sicherheit signifikant. Reaktionsraumundichtigkeiten, bis hin zu

5 Reaktionsraumexplosionen, werden durch das große Volumen an zu behandelndem System, relativ zu der im Reaktionsraum vorhandenen Menge an Chlordioxid, praktisch neutralisiert. Bevorzugt befindet sich der Zugabeort des Chlordioxids zum zu behandelnden System nicht in einer Bypassleitung zur Hauptleitung des zu behandelnden Systems, welche durch vor und hinter dem in der Bypassleitung liegenden Zugabeort
10 befindliche Absperrorgane, räumlich isolierbar ist, sondern direkt in der Hauptleitung. Hierdurch kann die nicht bestimmungsgemäße Zugabe von Chlordioxid in einen Raum mit begrenztem Volumen und ohne Erneuerung des zu behandelnden Systems (durch Absperrorgane isolierter Raum) und die sich daraus ergebenden Gefährdungen sicher verhindert werden. Die hohe Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens erweitert die
15 Anwendungsgebiete der Chlordioxidbehandlung erheblich und reduziert neben dem Gefährdungspotential durch die Einsatzchemikalien und dem Chlordioxid gleichzeitig den technischen Aufwand für die Behandlung von zu behandelnden Systemen in Rohrleitungen.

20 Erfindungswesentlich für das vorliegende Verfahren sind die Merkmale 1. bis 5. in ihrer Kombination, welches neben der Flexibilität des Biozidbehandlungsverfahrens ein sicheres Arbeiten, auch unter Verwendung von konzentrierten Einsatzchemikalien, durch Vermeidung des Austritts von ClO_2 in Arbeitsräume oder die Umwelt ermöglicht und negative Auswirkungen explosionsartiger Zersetzungen beseitigt.

25

Der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist vollständig von zu behandelnden Systemen umgeben und das den Reaktionsraum umgebende, zu behandelnde System, ist gleichzeitig das zu behandelnde System.

30 Der Einsatz eines Reaktors als Reaktionsraum ist bevorzugt.

Gemäß den Verfahrensschritten 3. und 4. ist der Reaktionsraum Bestandteil einer mobilen Vorrichtung, die bevorzugter Weise aus einem kolbenförmigen Rohr besteht, in welcher sich der Reaktionsraum befindet, und wobei diese mobile Vorrichtung über einen Reaktionsraumauslass und über Zuleitungen für die Reaktanten und gegebenenfalls Verdünnungswasser verfügt. Die mobile Vorrichtung, bevorzugt das kolbenförmige Rohr, mit dem Reaktionsraum wird in einen Führungskanal, bevorzugt ein zylinderförmiges Außenrohr geführt und bewegt, welches, durch ein Absperrorgan gegen die Rohrleitung mit dem zu behandelnden System abgeschiebert, ein Zugang zu der Rohrleitung mit dem zu behandelnden System hat. Nach dem Einbringen der mobilen Vorrichtung, bevorzugt des kolbenförmigen Rohres mit dem Reaktionsraum in den Führungskanal, bevorzugt in das zylinderförmige Außenrohr, kann das Absperrorgan geöffnet werden und die mobile Vorrichtung, bevorzugt das kolbenförmige Rohr mit dem Reaktionsraum kann in die Rohrleitung mit den zu behandelnden System eingebracht werden. Bevorzugt werden die Zuleitungen für die Reaktanten und gegebenenfalls Verdünnungswasser von oben in die mobile Vorrichtung und in den Reaktionsraum geführt. Ebenfalls sind beispielsweise Konstruktionen möglich, bei denen die Zuleitungen außerhalb des Reaktionsraums, bevorzugt Reaktors, zum Eingang des Reaktionsraumes geführt werden, wie z.B. von der Seite oder von unten.

20

Es ist möglich im Verfahrensschritt 5. das entstandene ClO_2 ohne Umwege oder weitere zusätzliche Leitungen direkt aus dem Reaktionsraum, in dem das ClO_2 entsteht, in das zu behandelnde System abzugeben, da sich der Auslass direkt am Ende des Reaktionsraums, bevorzugt des Reaktors, befindet und damit ebenfalls vom zu behandelnden System umgeben ist. Bevorzugt befindet sich der Reaktionsraum in der Hauptrohrleitung des zu behandelnden Systems und nicht in einer Bypassleitung zur Hauptleitung, welche durch vor und hinter dem in der Bypassleitung liegenden Zugabeort von Chlordioxid zum zu behandelnden System befindliche Absperrorgane, räumlich isolierbar ist. Diese Maßnahme ist die bevorzugte Variante des Verfahrens.

25

Die Erneuerungsrate des zu behandelnden Systems am Auslass des Reaktionsraums, bevorzugt des Reaktorauslasses, wird durch den Massenfluss des zu behandelnden Systems und die geometrischen Verhältnisse in der Rohrleitung beeinflusst. Befindet sich der Reaktionsraumauslass, beispielsweise an der Abströmseite des zu behandelnden Systems am Reaktionsraum, entstehen unterdruckerzeugende Wirbel, die die Verteilung des erzeugten Chlordioxids im zu behandelnden System beschleunigen.

Der Reaktionsraum, bevorzugt der Reaktor, wird bevorzugt ohne eine Druckregeleinrichtung betrieben. Über einen freien Ausgang am Ende des Reaktionsraums, bevorzugt des Reaktors, wird sichergestellt, dass der Druck im Reaktionsraum nur bis zu dem Wert ansteigen kann, welcher durch das umgebende zu behandelnde System auf den Reaktionsraum ausübt wird.

Die Konzentration des sich im Reaktionsraum, bevorzugt im Reaktor bildenden Chlordioxids kann in Kombination mit Druck und Temperatur des umgebenden zu behandelnden Systems so eingestellt werden, dass die Löslichkeitsgrenze von Chlordioxid im zu behandelnden System nicht überschritten wird. Dadurch kann die Entstehung eines 2-Phasensystems durch eine sich bildende Chlordioxid-Gasphase verhindert werden.

Die Druckverhältnisse für einen, in einer Rohrleitung eingesetzten Reaktor, können beispielsweise durch in die Rohrleitung integrierte Absperrorgane beeinflusst werden. Außerdem kann durch in der Rohrleitung befindliche Armaturen die Turbulenz der Strömung des zu behandelnden Systems und damit die Verteilung des zugesetzten Chlordioxids im zu behandelnden System verändert werden.

Wird das zu behandelnde System am Auslass des Reaktionsraums, bevorzugt des Reaktors, mit entsprechender Rate erneuert, so kann die Konzentration der den Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, verlassenden Chlordioxidlösung schlagartig in einen Milligrammbereich verschoben werden.

Prinzipiell können alle chemischen Herstellverfahren von ClO_2 in dem Reaktionsraum angewendet werden, insbesondere die einleitend beschriebenen Verfahren 1. bis 3., oder auch ausgehend von Chlorat.

5

Bevorzugt in dieser Erfindung ist das Salzsäure-Chlorit-Verfahren (1.). Dabei können die Einsatzchemikalien (Reaktanten) aus Alkali-Chlorit-Salz, bevorzugt Natriumchlorit in wässrigen Lösungen von 3,5 % bis 40 % vorliegen. Die Säure ist bevorzugt Salzsäure in einer Konzentration von 3,5 % bis 42 %.

10

Bei der besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden konzentrierte Einsatzchemikalien eingesetzt und es wird nach dem Salzsäurechlorit-Verfahren (1.) gearbeitet. Die Konzentration der Salzsäure beträgt dann etwa 33 - 42 % und die der Natriumchlorit-Lösung beträgt etwa 25 - 40 %. Eine Verdünnung der Einsatzchemikalien vor oder im Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, wird nicht vorgenommen.

15

Die Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere Säure und Chlorit werden als wässrige Lösung, wie oben beschrieben, getrennt durch Eigendruck der Lösungen oder mit Hilfe vom Pumpen in den Reaktionsraum gefahren und zur Reaktion gebracht.

20

Bei der bevorzugten Fahrweise werden die Reaktanten als konzentrierte Lösungen eingesetzt und es wird auf die Verwendung von Verdünnungswasser verzichtet, so dass sich die Chlordioxidkonzentration am Ende des Reaktionsraums, bevorzugt am Reaktorausgang, oder der Ableitung, auf größer 80 g/l Lösung einstellt. Alternativ kann Verdünnungswasser verwendet werden, um die Chlordioxidkonzentration am Ende des Reaktionsraums, bevorzugt am Reaktorausgang, oder der Ableitung, zwischen größer 3 g/l Lösung bevorzugt größer 26 g/l Lösung und besonders bevorzugt größer 80 g/l Lösung einzustellen.

25

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst im Wesentlichen geeignete Vorrichtungen und Apparaturen. Die Vorrichtung schließt typischerweise einen oder mehrere Tanks für die Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere einen Säurelagertank und einen Chloritlagertank ein, wobei eine wässrige Säurelösung in dem Säurelagertank und eine Lösung eines Alkalimetallsalzes eines Chloritions in dem Chloritlagertank gespeichert wird. Apparaturen sind vorgesehen, die sowohl die geeigneten Bestandteile in den Lagertanks einspeisen als auch Lösungen entnehmen zu können. Vorzugsweise schließen diese Apparaturen Pumpen und Zuleitungen ein, die ausreichen, um die Strömungsraten der Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere von wässrigen Säurelösungen und Lösungen von Alkalimetallsalzen eines Chloritions, sowie von Verdünnungswassermenge zu gewährleisten. Fachleute auf dem Gebiet können leicht geeignete Größen für die betreffenden Lagertanks, Zuleitungen und Pumpen bestimmen, um die erforderlichen Einspeisungsraten von Reaktantenlösungen zu bewerkstelligen (d. h. z. B. wässrige Säurelösungen, Lösungen eines Alkalimetallsalzes eines Chloritions).

Bevorzugt weist die Vorrichtung Ausführungsformen mit mindestens zwei Pumpen für zwei Einsatzchemikalien (Reaktanten) auf, insbesondere aber eine für die Lösung des Alkalimetallsalzes eines Chloritions und die andere für die wässrige Säurelösung.

Die Vorrichtung umfasst des Weiteren eine Apparatur zum Mischen der Lösung der Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere die Lösung, die das Alkalimetallsalz eines Chloritions enthält und der wässrigen Säurelösung, um eine wässrige Reaktionslösung der Einsatzchemikalien (Reaktanten) bereitzustellen. Es kann jede Apparatur, die die vorgenannten Lösungen ausreichend mischt, verwendet werden, einschließlich herkömmlicher T-Stücke oder anderer Verbindungselemente, die zwei Ströme, bzw. drei Ströme zu einem vereinen, Drosselleitungen und/oder eines Rührgefäßes. Die wässrige Reaktionslösung kann dann nach dem Mischen in den Reaktionsraum eingespeist werden. Bevorzugt erfolgt das Mischen der beiden Reaktanten und des gegebenenfalls verwendeten Verdünnungswasser im Reaktionsraum. Der

Mischvorgang kann durch jede Einrichtung eingeleitet werden, wie z. B. Prallbleche, Injektoren oder Füllkörper, welche ein optimales Mischen gewährleistet.

Als Reaktionsraum kann jeglicher Reaktor, der zur Auslösung der Reaktion zwischen den Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere der wässrigen Säurelösung und dem Alkalimetallsalz eines Chloritons, in der Lage ist, eingesetzt werden, einfache Tanks, Massen- bzw. Pfropfenflussreaktoren und Rohrreaktoren. Ein Rohrreaktor ist besonders bevorzugt. Normalerweise besteht eine Chlordoxiderzeugungseinheit nur aus einem Rohrreaktor, jedoch kann die Erzeugungsleistung einer Einheit durch die parallele Anordnung mehrerer Reaktoren, zum Beispiel zu einem Rohrbündel, erhöht werden. Der Reaktor kann sowohl temperaturgeregelt sein, als auch aus einem gut wärmeleitenden Material bestehen, um freiwerdende Reaktionswärme an das umgebende, zu behandelnde System abzugeben. Der Werkstoff, aus dem der Reaktor gefertigt wird, besteht aus Materialien, die gegen die jeweiligen Reaktionslösungen eine gute Beständigkeit aufweisen. Bei der Erzeugung von Chlordioxidlösungen mit Konzentrationen von größer 28 g/l wird als Reaktormaterial beispielsweise Titan, Alloy 31, Glas oder Chemiewerkstoffe, z. B. Polymere wie z. B. PVDF oder PTFE verwendet. Bei Verwendung von Titan als Reaktormaterial erfolgt die Zuführung der Reaktionslösungen so, dass bei Verwendung von Salzsäure, diese nicht mit der Titanoberfläche in Berührung kommt, ohne dass gleichzeitig der Reaktionspartner, bei welchem es sich in jedem Fall um ein Oxidationsmittel handelt (z. B. Natriumchlorit), anwesend ist. Durch diese Verfahrensweise wird Titankorrosion verhindert, da die korrosionauslösende Eigenschaft der Salzsäure unter oxidierenden Bedingungen aufgehoben wird. Realisiert werden kann dieser Zustand z. B. dadurch, indem die Zuführung der Salzsäure über eine Leitung aus Kunststoff in die Mitte des Reaktors -größtmöglicher Abstand zur Titanoberfläche - erfolgt und der oxidierend wirkende Reaktionspartner ortsnahe zur Salzsäurezugabestelle erfolgt. Das ClO_2 wird aus dem Reaktor durch einen beliebigen Mechanismus abgeführt, der zur Abführung einer wässrigen Lösung aus einem Reaktor in der Lage ist. Vorzugsweise wird die Reaktion kontinuierlich ausgeführt, und ClO_2 wird kontinuierlich aus dem Reaktor

abgeführt. Nach dem Verlassen des Reaktors wird das ClO_2 direkt in das zu behandelnde System dosiert.

Ein Rohrreaktor kommt bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung zum Einsatz.

5 Allgemein ist das Rohr des Rohrreaktors so konstruiert, dass es eine ausreichende Länge hat, um für ausreichend Verweildauer in dem Reaktor zu sorgen, um die Bestandteile angesichts der Strömungsrate der Reaktionslösung, ihrer Konzentration an Reaktanten und der Temperatur der Reaktionslösung ausreichend umzusetzen. Ein besonders bevorzugter Reaktor, der zur Herstellung eines geeigneten Generators von wässrigem
10 Chlordioxid vor Ort eingesetzt werden kann, ist ein Rohrreaktor, der eine oder mehrere Rohrschlangen enthält. Fachleute auf dem Gebiet sind in der Lage, die Größe und Gestalt des Reaktors in Abhängigkeit von der Menge des herzustellenden wässrigen Chlordioxids, der Strömungsrate und Konzentration der Reaktanten, dem pH-Wert der wässrigen Reaktionslösung, dem pH-Wert des ClO_2 und der Temperatur des Reaktors zu
15 variieren. Fachleute auf dem Gebiet sind ebenfalls in der Lage, die Temperatur des Reaktors entsprechend zu modifizieren.

Die Reaktionszeit im Reaktionsraum kann variieren. Mit zunehmender Konzentration der Reaktanten im Reaktionsraum verringert sich das Optimum der Verweilzeit. Wird eine
20 Lösung mit einer Chlordioxidkonzentration von 20 g/l hergestellt, liegt die mittlere Reaktorverweilzeit bei etwa 60 Minuten bis 4 Minuten, bevorzugt bei ungefähr 4 bis 6 Minuten, um eine Ausbeute von zirka 85 % zu erreichen. Steigt die Chlordioxidkonzentration gemäß der besonders bevorzugten Ausführungsform auf größer
80 g/l an, so liegt die mittlere Reaktorverweilzeit bei etwa 0,1 Minuten bis 1,5 Minuten,
25 bevorzugt bei 0,3 bis 0,6 Minuten, besonders bevorzugt bei ungefähr 0,4 Minuten für eine 95%ige Ausbeute. Das Minimum der mittleren Verweilzeit kann erreicht werden, wenn die Reaktanten als konzentrierte Lösungen eingesetzt werden, auf die Verwendung von Verdünnungswasser verzichtet wird und der notwendige stöchiometrische Überschuss an Säure, bzw. an Chlor minimiert wird. Wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der
30 Reaktor auf eine bestimmte Erzeugungsleistung z. B. 10 kg/h ausgelegt, so ergibt sich

überraschender Weise die Möglichkeit, die erzeugte Menge Chlordioxid um mehr als das Dreifache zu steigern. Diese hohe Flexibilität der Erzeugungsleistung geht bei größeren Erzeugungsmengen zwar mit einer Umsatzverringerung einher (10 kg/h = 95 % Ausbeute; 30 kg/h = 80 % Ausbeute), jedoch ergeben sich speziell für solche Anwendungsfälle erhebliche Vorteile, bei denen sich temporär und mit niedriger Häufigkeit erhebliche Erhöhungen der Regelbedarfsmengen an Chlordioxid ergeben.

Die Verdünnung der den Reaktionsraum auslassenden Chlordioxidlösung erfolgt so, dass die Erneuerungsrate des zu behandelnden Systems am Reaktionsraum auslass etwa 0,1 m³/h bis 20 m³/h pro Gramm und Stunde erzeugtem Chlordioxid beträgt, vorzugsweise 1 m³/h bis 4 m³/h pro Gramm und Stunde erzeugtem Chlordioxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise mittels der in den Figur 1 und Figur 2a und 2b dargestellten Vorrichtungen durchgeführt werden.

In der Figur 1 ist ein prinzipieller Aufbau zur Durchführung des Verfahrens mit einem Reaktionsraum in einer Rohrleitung ohne die mobile Vorrichtung dargestellt und ohne auf bestimmte Einsatzchemikalien (Reaktanten) oder Ausführungsformen beschränkt zu sein. Die Aggregate mit der angegebenen Ziffer sind demnach entsprechend allgemein für alle Verfahren mit den verschiedenen möglichen Einsatzchemikalien (Reaktanten) in ihrer Funktion anzuwenden und für den Fachmann leicht erkenntlich.

In der Fig. 1 besteht die Vorrichtung zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen in Rohrleitungen mit Chlordioxid aus zwei Tanks für die Einsatzchemikalien (Reaktanten), insbesondere einem Chloritlagertank 1 mit Förderpumpe 4 und einem Säurelagertank 2 mit Förderpumpe 5. Die Wasserpumpe 6 wird über den Wasseranschluss 3 versorgt. Alle drei Förderpumpen sind über Einzelleitung mit der Unterseite des Reaktionsraums, bevorzugt Reaktors, 7 verbunden. Im Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, befinden sich Einrichtungen nach dem Stand der Technik, die ein schnelles, vollständiges Vermischen der zugeführten Komponenten im Reaktionsraum

gewährleisten. Durch Variation der Konzentrationsgehalte der Reaktanten-Lösungen oder der verwendeten Verdünnungswassermenge wird die Konzentration der entstehenden Chlordioxid-Lösung auf größer 3 g/l, bevorzugt größer 26 g/l und besonders bevorzugt auf größer 80 g/l eingestellt. Die bevorzugte Variante besteht jedoch darin, die Reaktanten
5 ohne Verdünnung durch Wasser (ausgeschaltete Förderpumpe Verdünnungswasser 6) im Reaktionsraum reagieren zu lassen.

Am oberen, entgegengesetzten Ende des Reaktionsraums, bevorzugt Reaktors 7 befindet sich der Reaktionsraumausslass 8.

- 10 Eine bevorzugte Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren ist in den Fig. 2a (Wartungszustand) und Fig. 2b (Betriebszustand) wiedergegeben. Hierbei ist es erfindungswesentlich, dass sich der Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, in einer mobilen Vorrichtung 14, bevorzugter Weise einem kolbenförmigen Rohr 14, befindet und wobei diese mobile Vorrichtung über einen Reaktionsraumausslass und über Zuleitungen für die
15 Reaktanten und gegebenenfalls Verdünnungswasser verfügt, und mit der Bewegungsvorrichtung 16, bevorzugter Weise einer Gewindestange, in den Führungskanal 13, bevorzugter Weise ein zylindrischen Außenrohr 13, geschoben und bewegt werden kann. Dabei ist das Absperrorgan 12 geschlossen, so dass kein zu behandelndes System in das Innere des Führungskanals 13 eindringen kann. Nachdem
20 die mobile Vorrichtung 14 in den Führungskanal 13 mit Hilfe der Bewegungsvorrichtung 16 eingeführt worden ist (Fig. 2a, Wartungszustand), kann das Absperrorgan 12 geöffnet werden, ohne dass das zu behandelnde System aus dem Führungskanal 13 austreten kann. Mit Hilfe der Bewegungsvorrichtung 16 kann nun die mobile Vorrichtung 14 und damit der darin befindliche Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, in die systemführende
25 Rohrleitung 11 eingebracht werden (Fig. 2b, Betriebszustand). Die Fläche zwischen dem Führungskanal 13 und der mobilen Vorrichtung 14 ist so ausgelegt, dass diese für das zu behandelnde System 9 nicht durchlässig ist. Die verwendeten Dichtungssysteme sind entweder Bestandteil des Führungskanals 13, der mobilen Vorrichtung 14, oder sie sind in beiden Bauteile vorhanden. Prinzipiell sind alle Dichtungsvarianten geeignet, welche
30 den Austritt von zu behandelndem System 9 aus der Rohrleitung 11 über den

Führungskanal 13 ins Freie verhindert. Über die Zuleitungen 15 werden die Reaktanten in den Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, gefördert. Die Durchführungen der Zuleitungen 15 in den Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, sind so ausgeführt, dass auch bei höheren Drücken eine Dichtigkeit dieser Durchführungen gegeben ist.

5 Bevorzugt werden die Zuleitungen 15 von oben in die mobile Vorrichtung 14 und in den Reaktionsraum geführt. Ebenfalls sind beispielsweise Konstruktionen möglich, bei denen die Zuleitungen für die Reaktanten außerhalb des Reaktionsraums, bevorzugt Reaktors, zum Eingang des Reaktionsraumes geführt werden, wie z. B. von der Seite oder von unten. Die mobile Einrichtung 14 mit dem Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, kann auch
10 so ausgeführt sein, dass diese in einem zusätzlichen Außenrohr angeordnet ist. Es sind alle Verfahrensweisen möglich, die einen Austritt von zu behandelndem System aus der Rohrleitung 11 verhindern und gleichzeitig das Einbringen des Reaktionsraumes in diese Rohrleitung ermöglichen. Bevorzugter Weise ist der Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, ein geschlossener Raum, bei dem sich der Reaktionsraumauslass am
15 gegenüberliegenden Ende der Reaktantenzuleitung 15 befindet. Bevorzugt wird der Reaktionsraumauslass durch Bohrungen in der Reaktionsraumwand gebildet und die mobile Vorrichtung 14 wird so in der Rohrleitung 11 positioniert, dass sich der Reaktionsraumauslass oben befindet.

Das gebildete Chlordioxid kann über den Reaktionsraumauslass in das zu behandelnde
20 System 11 abgegeben werden. Bevorzugter Weise verlässt das mit Chlordioxid behandelte System 10 den Rohrleitungsabschnitt, in dem die Chlordioxidlösung dem zu behandelnden System 9 zugesetzt wird. Durch Variation des Reaktionsraumauslasses (Größe, Art und Anzahl der Öffnungen), Stellung des Reaktionsraumauslasses zur Strömungsrichtung des zu behandelnden Systems, als auch durch unterschiedliche
25 Stellung des Reaktionsraumauslasses bezogen auf den freien Durchmesser der Rohrleitung 11, können verschiedene Verteilungsmuster des erzeugten Chlordioxids im zu behandelnden System 9 in der Rohrleitung 11 eingestellt werden.

In allen Fällen besteht die bevorzugte Variante darin, das Volumen des Reaktionsraums, bevorzugt Reaktors, maximal zu verkleinern. Durch Verwendung von konzentrierten

Reaktanten wird bei dieser bevorzugten Variante die Konzentration der Chlordioxidlösung am Reaktionsraumauslass 8 auf größer 80 g/l eingestellt.

Der Führungskanal 13 wird bevorzugter Weise in einer 12 Uhr- oder 6 Uhr-Stellung auf der systemführenden Rohrleitung 11 angebracht. Unabhängig vom Einbauort des

- 5 Führungskanals 13 sollte der Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, bevorzugter Weise so angeordnet werden, dass sich dieser relativ zum Reaktionsraumauslass unten befindet. Der Vorteil besteht darin, dass gasförmige Bestandteile den Reaktionsraum verlassen können.

- 10 Die bevorzugte Variante besteht darin, die Reaktanten ohne Verdünnung durch Wasser (ausgeschaltete Förderpumpe Verdünnungswasser 6) im Reaktionsraum reagieren zu lassen. Dabei kann die Konzentration der entstehenden Lösung am Reaktionsraumauslass 8 auf größer 9 g/l, bevorzugt größer 26 g/l und besonders bevorzugt auf größer 80 g/l Chlordioxid, pro Liter ansteigen. Bei dieser bevorzugten
- 15 Variante ist es vorteilhaft, das Reaktorvolumen maximal zu verkleinern. In der Regel sind keine weiteren Einrichtungen zur Erhöhung der Erneuerungsrate des zu behandelnden Systems 9 am Reaktionsraumauslass 8 notwendig, um die Konzentration der Chlordioxidlösung, nach dem Eintritt in das zu behandelnde System 9, schnell von vorzugsweise größer 80 g pro Liter in den Milligrammbereich zu verschieben. Ebenfalls ist
- 20 es in der Regel nicht schwierig, den Druck des zu behandelnden Systems 9 in der Rohrleitung 11 so ein zu stellen, dass die Löslichkeitsgrenze des Chlordioxids in der wässrigen Lösung im Reaktionsraum, bevorzugt Reaktor, 7, wie in Fig. 3 dargestellt, nicht überschritten wird.

- 25 In der Fig. 2a und 2b ist ein prinzipieller Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt, ohne auf bestimmte Ausführungsformen oder Einsatzchemikalien (Reaktanten) beschränkt zu sein. Die Aggregate mit der angegebenen Ziffer sind demnach entsprechend allgemein für alle Verfahren mit den verschiedenen möglichen Einsatzchemikalien (Reaktanten) in ihrer Funktion anzuwenden
- 30 und für den Fachmann leicht erkenntlich.

Legende Fig. 1,, Fig. 2a und Fig. 2b :

- 1 Chloritlagertank
- 5 2 Säurelagertank
- 3 Wasseranschluss
- 4 Förderpumpe Chlorit
- 5 Förderpumpe Säure
- 6 Förderpumpe Verdünnungswasser
- 10 7 Reaktionsraum (Reaktor)
- 8 Reaktionsraumauslass (Reaktorauslass)
- 9 Zu behandelndes System
- 10 Behandeltes System
- 11 Rohrleitung
- 15 12 Absperrorgan
- 13 Führungskanal
- 14 Mobile Vorrichtung
- 15 Zuleitungen Reaktanten
- 16 Bewegungsvorrichtung

20

In der Figur 3 sind die Löslichkeitsgrenzen von Chlordioxid in einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, beispielhaft für die Chlordioxid-konzentrationen 70 g/l und 80 g/l dargestellt.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein:

Beispiel 1

Verwendet wird die in den Fig. 2a und 2b beschriebene Vorrichtung. Die mobile
5 Vorrichtung 14 mit den darin enthaltenen Reaktor 7 befindet sich bei geöffnetem
Absperrorgan 12 in der systemdurchflossenen Rohrleitung 11, und damit im
Betriebszustand. Die Rohrleitung 11 verfügt über einen Durchmesser von 600 mm und bei
dem zu behandelnden System 9 in der Rohrleitung 11 handelt es sich um
Oberflächenwasser, welches mit einem Massenstrom von 1.000 m³/h über die Rohrleitung
10 11 einer Aufbereitungsanlage zugeführt wird. Der Druck in der Rohrleitung 11 beträgt 6,2
bar. Über die Zuleitungen 15 werden dem Reaktor pro Stunde 5,9 l einer 25%igen
Natriumchlorit-Lösung und 5,3 Liter einer 32%igen Salzsäure-Lösung zugeführt. Der
Reaktor verfügt über ein freies Volumen von 0,075 Liter und die Verweilzeit des
Reaktionsgemisches im Reaktionsraum beträgt 0,4 Minuten. 11,1 Liter Chlordioxid-
15 Lösung mit einem Gehalt von 92 g/l werden pro Stunde über den Reaktionsraumauslass 8
in das den Reaktor 7 umfließende, -zu behandelnde System- 9 (Oberflächenwasser)
abgegeben. Dieses entspricht einer rechnerischen Chlordioxidkonzentration von 1 mg/l.
Bei einem Säureüberschuss von 300 % wird das Chlordioxid mit einer Ausbeute von 95 %
erzeugt. Der Gehalt an Chlordioxid im zu behandelnden System 9 (Oberflächenwasser)
20 hat sich am Eingang der Wasseraufbereitungsanlage, welche ungefähr 1 km von der
Chlordioxid dosierstelle entfernt liegt, auf eine Konzentration von 0,2 mg/l reduziert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von Wasser und wässrigen Systemen in Rohrleitungen mit Chlordioxid (ClO_2), gekennzeichnet durch die Merkmale

5 1. der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist vollständig von dem zu behandelnden System umgeben,

2. das den Reaktionsraum umgebene System ist gleichzeitig das zu behandelnde System ,

10 3. der Reaktionsraum ist Bestandteil einer mobilen Vorrichtung und die mobile Vorrichtung kann in die Rohrleitung, in der sich das zu behandelnde System befindet, eingebracht und wieder entfernt werden, unabhängig von Druckzustand der Rohrleitung mit dem zu behandelnden System,

4. der Reaktionsraum befindet sich nach der Verwendung der mobilen Vorrichtung in der Rohrleitung mit dem zu behandelnden System,

15 5. das im Reaktionsraum erzeugte ClO_2 wird in das in der Rohrleitung befindliche, zu behandelnde System abgegeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass der Reaktionsraum ein Reaktor ist.

3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reaktor ein Rohrreaktor ist.

25 4. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktionszeit der Reaktanten im Reaktionsraum von 4 bis 60 Minuten,
bevorzugt 4 bis 6 Minuten, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Minuten, ganz
30 besonders bevorzugt 0,3 Minuten bis 0,6 Minuten variiert.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Chlordioxid aus einem Alkali-Chlorit-Salz und Salzsäure (Reaktanten)
erzeugt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Chlordioxid aus Natriumchlorit und Salzsäure (Reaktanten) erzeugt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Chlordioxid aus Natriumchlorit in einer wässrigen Lösung von 3,5 % bis 40
% erzeugt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Chlordioxid aus Salzsäure in einer Konzentration von 3,5 % bis 42% erzeugt
wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Chlordioxid aus Natriumchlorit und Chlor (Reaktanten) erzeugt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verdünnungswasser verwendet wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass ohne Verdünnungswasser verfahren wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass der Reaktor ohne eine Druckregeleinrichtung betrieben wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
wobei der Reaktor über einen freien Ausgang am Reaktorausgang verfügt, so dass
10 der Druck im Reaktionsraum nur bis zu dem Wert ansteigen kann, welcher durch das
umgebende System auf den Reaktionsraum ausübt wird.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 wobei die Verdünnung der den Reaktionsraumausslass verlassenden
Chlordioxidlösung so erfolgt, dass die Erneuerungsrate des zu behandelnden
Systems am Reaktionsraumausslass etwa 0,1 m³/h bis 20 m³/h pro Gramm und Stunde
erzeugtem Chlordioxid beträgt, vorzugsweise 1 m³/h bis 4 m³/h pro Gramm und
Stunde erzeugtem Chlordioxid.

20 15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
das im Reaktionsraum entstehende ClO₂ wird aus dem Reaktionsraum direkt in das
zu behandelnde System gefahren, wobei die Konzentrationen der Einsatzchemikalien
25 so gewählt werden, dass die Konzentration des gebildeten Chlordioxids am
Reaktorausgang bei größer 3 g/l Lösung, bevorzugt größer 26 g/l Lösung und
besonders bevorzugt bei größer 80 g/l Lösung liegt.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
30 gekennzeichnet durch die Merkmale

1. der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist ein mit einem freien Ausgang ausgestatteter Reaktor ohne Druckregeleinrichtung und dieser ist vollständig vom zu behandelnden System umgeben,
2. das den Reaktionsraum umgebene System ist gleichzeitig das zu behandelnde System,
- 5 5. das im Reaktionsraum entstehende ClO_2 wird aus dem Reaktionsraum direkt in das zu behandelnde System gefahren, wobei die Kombination aus der Konzentrationen der Einsatzchemikalien und gegebenenfalls verwendetem Verdünnungswasser so gewählt wird, dass die Konzentration des gebildeten Chlordioxids am
- 10 Reaktorausgang bei größer 3 g/l Lösung bevorzugt größer 26 g/l Lösung und besonders bevorzugt bei größer 80 g/l Lösung liegt.

17. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch die Merkmale

- 15 1. der Reaktionsraum, in dem das ClO_2 erzeugt wird, ist ein mit einem freien Ausgang ausgestatteter Reaktor ohne Druckregeleinrichtung und dieser ist vollständig vom zu behandelnden System umgeben,
2. das den Reaktionsraum umgebene System ist gleichzeitig das zu behandelnde System und dieses übt auf die chlordioxidhaltige Lösung im Reaktionsraum einen
- 20 Druck in einer Größe aus, dass die Löslichkeitsgrenze von Chlordioxid in Wasser bei gegebener Temperatur nicht überschritten wird,
5. das im Reaktionsraum entstehende ClO_2 wird aus dem Reaktionsraum direkt in das zu behandelnde System gefahren, wobei die Kombination aus der Konzentrationen der Einsatzchemikalien und gegebenenfalls verwendetem Verdünnungswasser so
- 25 gewählt wird, dass die Konzentration des gebildeten Chlordioxids am Reaktorausgang bei größer 3 g/l Lösung bevorzugt größer 26 g/l Lösung und besonders bevorzugt bei größer 80 g/l Lösung liegt.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass konzentrierte Einsatzchemikalien eingesetzt werden und nach dem Salzsäurechlorit-Verfahren (1.) gearbeitet wird, wobei die Konzentration der Salzsäure 33 - 42 % und die der Natriumchlorit-Lösung 25 - 40 % beträgt.

- 5 19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die mobile Vorrichtung aus einem kolbenförmigen Rohr besteht.
- 10 20. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Titan als Reaktormaterial verwendet wird, die Zuführung der Reaktionslösungen so erfolgt, dass bei Verwendung von Salzsäure, diese nicht mit der Titanoberfläche in Berührung kommt, ohne dass gleichzeitig der Reaktionspartner, bei welchem es sich in jedem Fall um ein Oxidationsmittel handelt, wie z. B. Natriumchlorit, anwesend ist.
- 15 21. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich der Reaktionsraum in der Hauptrohrleitung des zu behandelnden Systems und nicht in einer Bypassleitung zur Hauptleitung befindet, welche durch vor und
20 hinter dem in der Bypassleitung liegenden Zugabeort von Chlordioxid zum zu behandelnden System befindliche Absperrorgane, räumlich isolierbar ist.
22. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die mobile Vorrichtung mit einer Bewegungsvorrichtung durch einen Führungskanal in die Rohrleitung eingebracht werden kann, wobei sich zwischen dem Führungskanal und der Rohrleitung ein Absperrorgan befindet.
- 30 23. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Führungskanal aus einem zylindrischem Außenrohr und/oder die mobile Vorrichtung aus einem kolbenförmigen Rohr besteht.

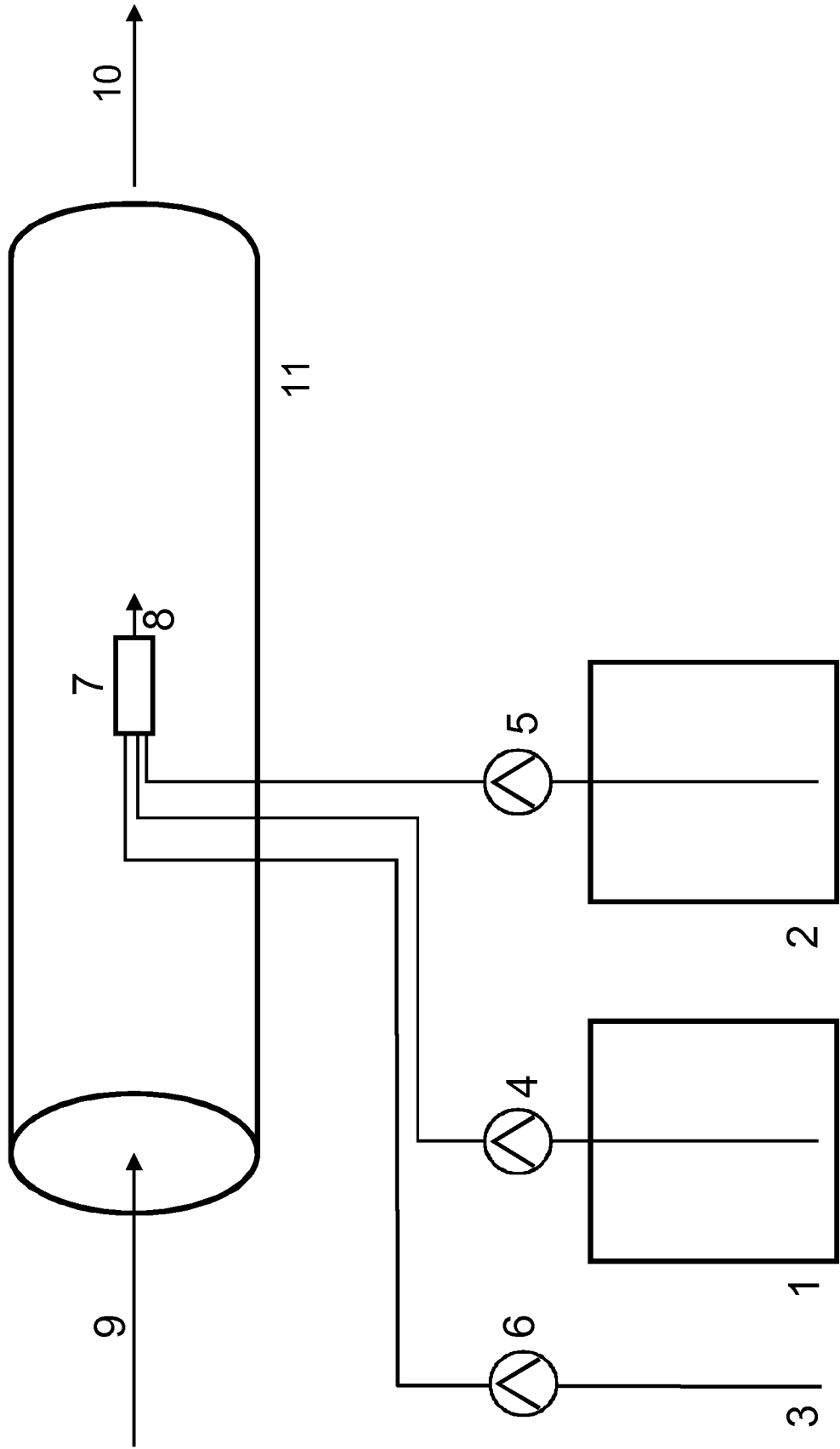
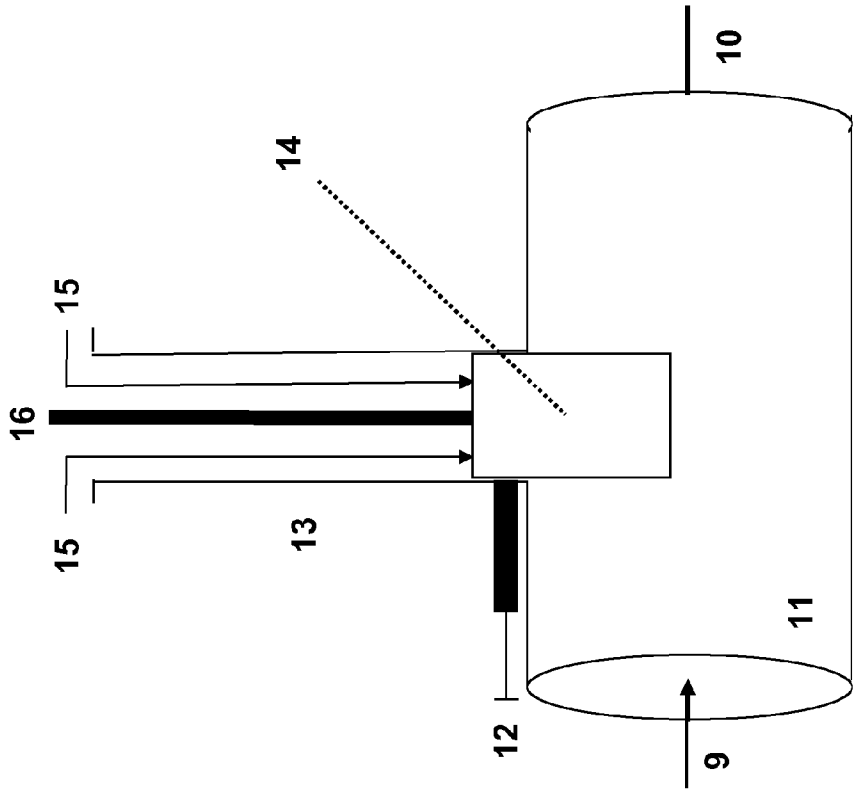
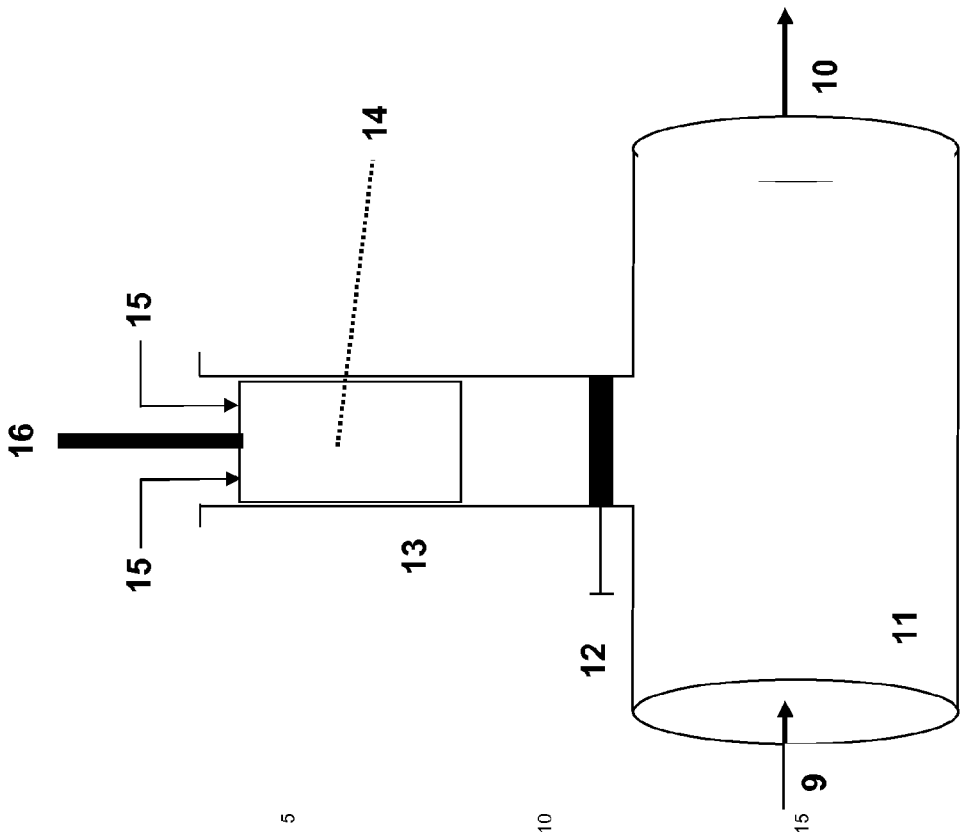


Fig. 1



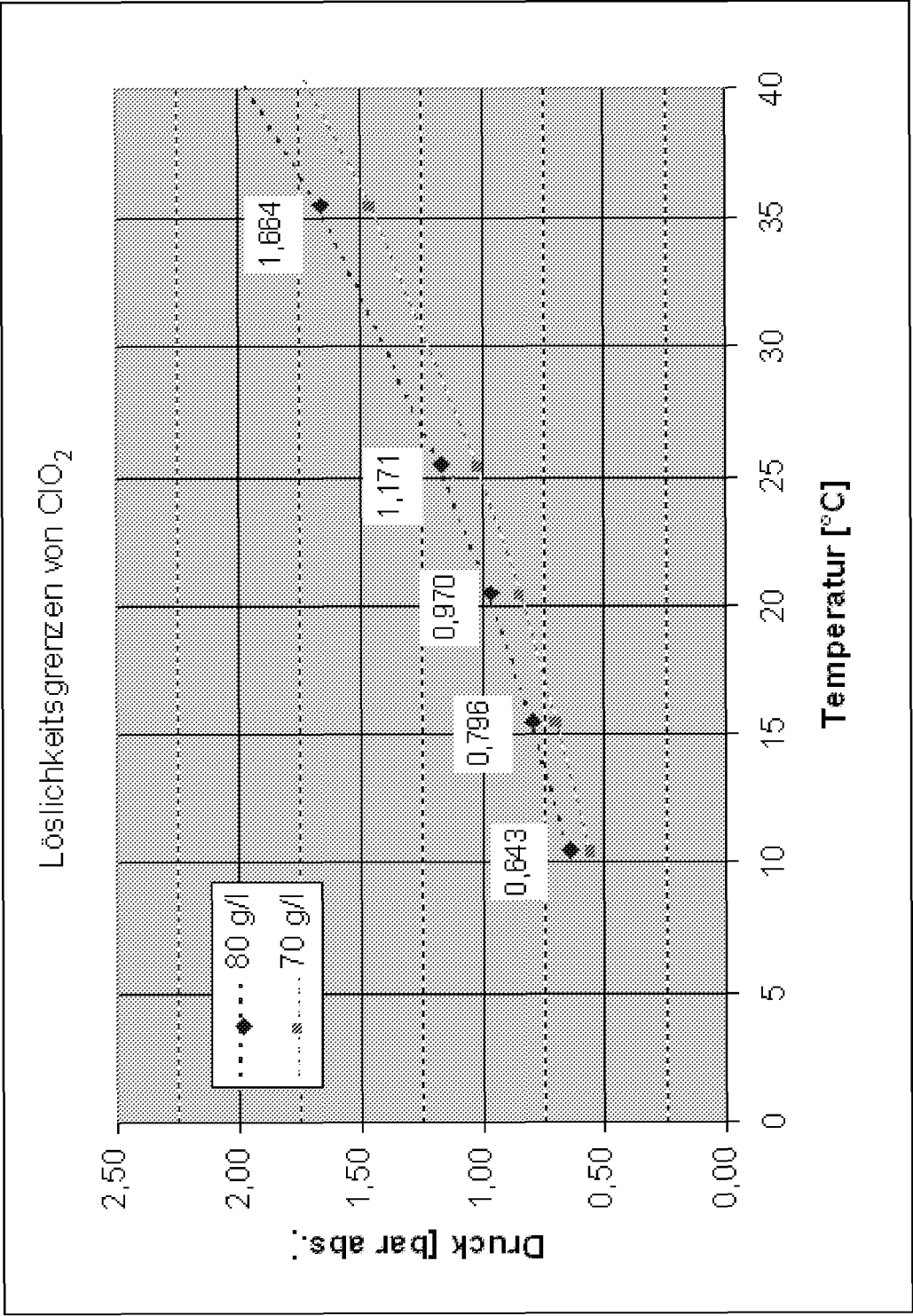


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/063637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/76 A01N59/00 C01B11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F A01N C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/087657 A1 (SCHMITZ WILFRIED J [US]; FRANCIS DAVID [US]) 22 September 2005 (2005-09-22)	1-19, 21-23
Y	page 9, line 23 - page 10, line 16; figures 1,2,5 page 11, line 1 - line 5 page 19, line 16 - line 28 page 24, line 2 - line 5 page 26, line 2 - line 16 page 12, line 5 - line 28 page 22, line 9 - line 25 -----	20
X	JP 2008 094662 A (TAKIMOTO GIKEN KOGYO KK; YURTEC CORP) 24 April 2008 (2008-04-24)	1-19, 21-23
Y	abstract; figures 2,3 ----- -/--	20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2010

Date of mailing of the international search report

29/01/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beckmann, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/063637

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 324 497 A (WESTERLUND G OSCAR [CA]) 28 June 1994 (1994-06-28) column 21, line 39 - line 41 -----	20
A	DE 10 2006 060578 A1 (BWT WASSERTECHNIK GMBH [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26) paragraphs [0016], [0018], [0023] -----	7-8
X,P	WO 2009/077160 A1 (CAFFARO CHIMICA S R L [IT]; BELLUATI MARIO [IT]; COLOMBI GIORGIO [IT];) 25 June 2009 (2009-06-25) page 3, line 10 - page 5, line 27; figure 1 -----	1
X,P	WO 2009/077309 A1 (INFRACOR GMBH [DE]; DUVE HANS [DE]) 25 June 2009 (2009-06-25) claim 1; figure 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063637

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005087657 A1	22-09-2005	AU 2003245268 A1 CA 2539984 A1 MX PA05012626 A	29-09-2005 22-09-2005 23-08-2006
JP 2008094662 A	24-04-2008	NONE	
US 5324497 A	28-06-1994	CA 2085682 A1	27-08-1993
DE 102006060578 A1	26-06-2008	NONE	
WO 2009077160 A1	25-06-2009	NONE	
WO 2009077309 A1	25-06-2009	DE 102008042424 A1 WO 2009077213 A1 US 2009159538 A1	25-06-2009 25-06-2009 25-06-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C02F1/76 A01N59/00 C01B11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C02F A01N C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/087657 A1 (SCHMITZ WILFRIED J [US]; FRANCIS DAVID [US]) 22. September 2005 (2005-09-22)	1-19, 21-23
Y	Seite 9, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 16; Abbildungen 1,2,5 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 19, Zeile 16 - Zeile 28 Seite 24, Zeile 2 - Zeile 5 Seite 26, Zeile 2 - Zeile 16 Seite 12, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 22, Zeile 9 - Zeile 25	20
X	JP 2008 094662 A (TAKIMOTO GIKEN KOGYO KK; YURTEC CORP) 24. April 2008 (2008-04-24)	1-19, 21-23
Y	Zusammenfassung; Abbildungen 2,3 ----- -/--	20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beckmann, Oliver

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 324 497 A (WESTERLUND G OSCAR [CA]) 28. Juni 1994 (1994-06-28) Spalte 21, Zeile 39 - Zeile 41 -----	20
A	DE 10 2006 060578 A1 (BWT WASSERTECHNIK GMBH [DE]) 26. Juni 2008 (2008-06-26) Absätze [0016], [0018], [0023] -----	7-8
X,P	WO 2009/077160 A1 (CAFFARO CHIMICA S R L [IT]; BELLUATI MARIO [IT]; COLOMBI GIORGIO [IT];) 25. Juni 2009 (2009-06-25) Seite 3, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 27; Abbildung 1 -----	1
X,P	WO 2009/077309 A1 (INFRACOR GMBH [DE]; DUVE HANS [DE]) 25. Juni 2009 (2009-06-25) Anspruch 1; Abbildung 2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063637

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005087657 A1	22-09-2005	AU 2003245268 A1	29-09-2005
		CA 2539984 A1	22-09-2005
		MX PA05012626 A	23-08-2006
JP 2008094662 A	24-04-2008	KEINE	
US 5324497 A	28-06-1994	CA 2085682 A1	27-08-1993
DE 102006060578 A1	26-06-2008	KEINE	
WO 2009077160 A1	25-06-2009	KEINE	
WO 2009077309 A1	25-06-2009	DE 102008042424 A1	25-06-2009
		WO 2009077213 A1	25-06-2009
		US 2009159538 A1	25-06-2009