



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 708 689 B1**

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C02F 1/76** (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)
C02F 5/08 (2006.01)
C02F 103/42 (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 01156/14

(22) Anmeldedatum: 28.07.2014

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.04.2015

(30) Priorität: 09.10.2013
DE 10 2013 111 150.5

(24) Patent erteilt: 15.03.2018

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.2018

(73) Inhaber:
Witty GmbH & Co. KG, Herrenrothstrasse 12-16
86424 Dinkelscherben (DE)

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

(74) Vertreter:
LUCBS & PARTNER AG PATENTANWÄLTE,
Schulhausstrasse 12
8002 Zürich (CH)

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

(57) Die Erfindung betrifft eine Suspension zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser, wobei die Suspension im Wasser suspendiertes Calciumhypochlorit sowie wenigstens ein Dispergierungsmittel zum Dispergieren der festen Calciumhypochlorit-Partikel in der Suspension enthält und das Dispergierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Polyphosphaten, Phosphonaten und/oder Polycarboxylaten. Es wird weiterhin ein Verfahren zur Dosierung der wässrigen Suspension in ein wässriges System, bspw. Schwimmbadwasser, unter Einsatz einer Dosiervorrichtung aufgezeigt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Suspension zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser, sowie ein Verfahren zur Dosierung der Suspension.

[0002] Calciumhypochlorit wird zur Herstellung von wässrigen Suspensionen verwendet, die als Wasseraufbereitungs-lösung 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 003 713 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] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher 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.

[0004] Gelöst wird die Aufgabe mit einer Suspension zur Dosierung in ein wässriges System mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einem Verfahren zur Dosierung einer wässrigen Suspension in ein wässriges System gemäss Anspruch 5, sowie der Verwendung eines Komplexmierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe von Polyphosphaten, Phosphonaten und/oder Polycarboxylaten, als Dispergierungsmittel zum Dispergieren von festen Calciumhypochlorit-Partikeln in einer wässrigen Calciumhypochlorit-Suspension.

[0005] Durch die Hinzufügung des Komplexmierungsmittels in die Calciumhypochlorit-Suspension werden die suspendierten Calciumhypochlorit-Partikel und optional vorhandene wasserunlösliche Begleitstoffverbindungsteilchen dispergiert oder zumindest teilweise aufgelöst, d.h. das Komplexmierungsmittel wirkt als Dispergierungsmittel. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Suspension und des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen aufgezeigt.

[0006] In der erfindungsgemässen Suspension dient die Zugabe des Komplexmierungsmittels in die Calciumhypochlorit-Suspension zum Dispergieren oder zumindest teilweisen Auflösen der festen Calciumhypochlorit-Partikel und der wasserunlöslichen Begleitstoffe in der Suspension. Das zugegebene Komplexmierungsmittel 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.

[0007] 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 Komplexmierungsmittels zugegeben. Das Komplexmierungsmittel 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 Begleitstoffverbindungsteilchen nicht nur in Schwebelage gehalten, sondern überraschenderweise zum Teil komplett aufgelöst werden.

[0008] Bei den erfindungsgemäss eingesetzten Dispergierungsmitteln handelt es sich um nicht saure (alkalische oder neutrale), wasserlösliche Komplexmierungsmittel aus den Produktklassen der Polyphosphate, Phosphonate und/oder Polycarboxylate. Bevorzugt ist ein Gemisch aus Polyphosphaten und Polycarboxylaten. Überraschenderweise sind die Polycarboxylate enthaltenden Dispergierungsmittel chlorstabile (bis 8% Calciumhypochlorit) Produkte.

[0009] Generell werden diese Dispergierungsmittel als wässrige Lösung in einer Menge von 800 bis 2400 ppm, bevorzugt in einer Menge von 1600 bis 1800 ppm, dem Ansatzwasser für die Calciumhypochlorit-Suspension so zugesetzt, dass die Konzentration des Dispergierungsmittels, bezogen auf die suspendierte Calciumhypochlorit-Konzentration 1% bis 24% beträgt und bevorzugt die Konzentration im Bereich von 2 bis 16% liegt. Damit wird zwar keine vollständige Komplexmierung der unlöslichen Bestandteile erreicht, aber die Calciumhypochlorit-Suspensionen können selbst bei diesen unterstöchiometrischen Zugabemengen problemlos dosiert werden. Die Dispergierungsmittel können dabei sowohl alleine, z.B. in den

unten genannten Mengenbereichen, als auch in Kombination untereinander, bei beliebigem Mischungsverhältnis, ausgewählt aus den vorgenannten Produktgruppen, zur Anwendung kommen. Das der Suspension als Zusatzstoff zugegebene Dispergierungsmittel 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. Statt Polyphosphat oder zusätzlich dazu kann auch ein Phosphonat eingesetzt werden.

[0010] 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).

[0011] 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.

[0012] Phosphonate sind Salze der organischen Phosphonsäuren. Der organische Rest kann z.B. ein Alkylrest oder ein Arylrest sein. Mehrere Phosphonatreste können in einem Molekül vorliegen. Ähnlich den Polyaminosäuren lassen sich durch Verbrückung auch Aminopolyphosphonsäuren herstellen. Die Phosphonate können als Komplexmierungsmittel und Builder eingesetzt werden. Beispiele von Phosphonaten sind HEDP, ATMP, NTMP, DTPMP, EDTMP oder PBTC. Phosphonate sind in der Regel bakteriell abbaubar.

[0013] Die Zugabe der Dispergierungsmittel erfolgt zweckmässig mengenproportional, vorzugsweise bei der Herstellung der Calciumhypochlorit-Suspension. Die Calciumhypochlorit-Suspension kann in der nachstehend erläuterten Vorrichtung gemäss DE 20 2012 003 713 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 Rückföhrleitung abgezweigt und durch die Rückföhrleitung in die Suspendiereinrichtung zuröckgeföhrt. Diese Rückföhrung eines Teils der Calciumhypochlorit-Suspension in die Suspendiereinrichtung erfolgt dabei also im Kreislaufbetrieb. Geeignete Umwälzzeiten für den Kreislaufbetrieb liegen dabei im Bereich von 1 bis 100 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 5 Sekunden und 45 Sekunden. Durch die Rückföhrung 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 Röhwerk erzeugt werden.

[0014] Eine verbesserte chemische Dispergierung oder gar Lösung der festen Partikel erfolgt nach Zugabe des Dispergierungsmittels (Komplexmierungsmittel) 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 Dispergierungsmittels 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.

[0015] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, in dem eine Komplexmierung einer Calciumhypochlorit-Lösung erfolgt:

Versuchsbeschreibung:

[0016] In einem Versuch werden zu einer 8%igen Calciumhypochlorit-Suspension zur benötigten vollständigen Calciumkomplexmierung äquivalente Mengen des nachstehenden Zusatzstoffs als Dispergierungsmittel zugegeben.

[0017] Unter Röhren mit einem Magnetröhler wurden bspw. zu 90 ml 8%iger Calciumhypochlorit-Suspension 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 übergangen. Dabei dickt die Mischung kurzfristig ein, verflüssigt sich aber wieder bei weiterer Zugabe. Als Endresultat erhält man leicht opake schwach gelbliche Lösungen.

[0018] Ein bevorzugter Zusatzstoff (Dispergierungsmittel) zur vollständigen Dispergierung des Calciumhypochlorits und der wasserunlöslichen Begleitstoffe in einer Calciumhypochlorit-Suspension setzt sich wie folgt zusammen:

CH 708 689 B1

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

[0019] Diese bevorzugte Zusammensetzung eines als Dispergierungsmittel wird als Zusatzstoff in wässriger Lösung dem Ansatzwasser einer Calciumhypochlorit-Suspension in einer Menge von 800 bis 2400 ppm und bevorzugt in einer Menge von 1600 bis 1800 ppm zugesetzt, so dass die Konzentration des als Dispergierungsmittel bezogen auf die suspendierte Calciumhypochlorit-Konzentration 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 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. Suspension zur Dosierung in ein wässriges System, insbesondere in Schwimmbadwasser, wobei die Suspension in Wasser suspendiertes Calciumhypochlorid sowie wenigstens ein Dispergierungsmittel zum Dispergieren der festen Calciumhypochlorit-Partikel in der Suspension enthält und das Dispergierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Polyphosphaten, Phosphonaten und/oder Polycarboxylaten.
2. Suspension nach Anspruch 1, wobei das Dispergierungsmittel Kaliumtripolyphosphat und Polycarboxylate sowie optional Alkalimetallhydroxid enthält.
3. Suspension nach Anspruch 2, wobei das Dispergierungsmittel 28–50 Gew.-%-Kaliumtripolyphosphat, 2–8 Gew.-% Polycarboxylate, 0,4–1,6 Gew.-% Natriumhydroxid und als Rest Wasser enthält.
4. Suspension nach Anspruch 1, wobei die Suspension weiterhin Begleitstoffe mit wasserunlöslichen Bestandteilen enthält, wobei die wasserunlöslichen Bestandteile der Begleitstoffe durch das Dispergierungsmittel in der Dispersion dispergiert sind.
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, dadurch gekennzeichnet, dass der Calciumhypochlorit-Suspension in der Suspendiereinrichtung ein Dispergierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe von Polyphosphaten, Phosphonaten und/oder Polycarboxylaten zugegeben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser in der Suspendiereinrichtung beim Zugeben des pulver-, granulat- oder tablettenförmigen Calciumhypochlorit in einer turbulenten Strömung gehalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Calciumhypochlorit-Suspension in der Suspendiereinrichtung in eine Turbulenz versetzt wird, wobei die Turbulenz durch ein Rührwerk oder durch Umpumpen der Calciumhypochlorit-Suspension erzeugt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergierungsmittel mengenproportional beim Suspendieren des Calciumhypochlorits in der Suspendiereinrichtung zugesetzt wird.
9. Verwendung eines Komplexmierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe von Polyphosphaten, Phosphonaten und/oder Polycarboxylaten, als Dispergierungsmittel zum Dispergieren von festen Calciumhypochlorit-Partikeln in einer wässrigen Calciumhypochlorit-Suspension.