

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-100943

(P2017-100943A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.
C01B 11/02 (2006.01)F I
C O 1 B 11/02 Z A B F

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 69 頁)

(21) 出願番号 特願2017-20449 (P2017-20449)
 (22) 出願日 平成29年2月7日 (2017.2.7)
 (62) 分割の表示 特願2013-545112 (P2013-545112)
 の分割
 原出願日 平成23年12月22日 (2011.12.22)
 (31) 優先権主張番号 102010055982.2
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010.12.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 513159181
 エイ.ピー.エフ. アクア システム
 アクチエンゲゼルシャフト
 A. P. F. AQUA SYSTEM
 AG
 ドイツ連邦共和国 ヴッパターール フリー
 ドリヒエーバート-シュトラッセ 1
 43 デー-エー
 Friedrich-Ebert-Str
 . 143 d-e, D-42117
 Wuppertal, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト

最終頁に続く

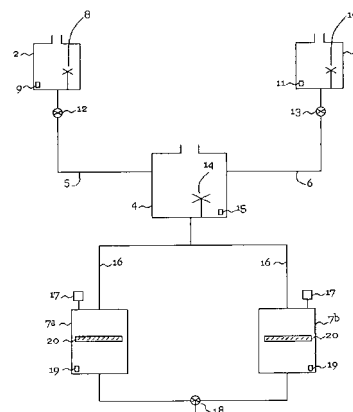
(54) 【発明の名称】 安定性二酸化塩素水溶液を製造するための方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高い貯蔵安定性を示し、このため必ずしも現場で製造する必要がなく、完成溶液として販売可能な二酸化塩素溶液を提供する。

【解決手段】 (a) 亜塩素酸塩を提供する工程、(b) ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程、(c) 水性系内で亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を1より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合して前記二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含み、このとき前記二酸化塩素水溶液を製造するために追加の緩衝剤が加えられない二酸化塩素水溶液を製造するための方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化塩素水溶液を製造するための方法であって、以下の

(a) 亜塩素酸塩を提供する工程、

(b) ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程、

(c) 水性系内で亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を 1 より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合して前記二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含み、

このとき前記二酸化塩素水溶液を製造するために追加の緩衝剤が加えられない前記方法。

【請求項 2】

10

ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの前記モル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ が 2 より大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの前記モル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ が 1 ～ 2 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程 (a) および (b) において亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩が固体形または水溶液形で提供され、前記工程 (c) において、前記二酸化塩素水溶液を製造するために

(c 1) 2 つの成分が固体形で提供される場合は、2 つの成分は合される工程の前に水に溶解される、または

20

(c 2) 固体形にある 2 つの成分が、同時または順番に水性溶媒中に導入される、または

(c 3) 2 つの成分が水溶液形で提供される場合は、2 つの溶液は合される、または

(c 4) 2 つの成分が水溶液で提供され、同時または順番に水性溶媒中に導入される、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ペルオキシ二硫酸塩も亜塩素酸塩も水溶液形で提供され、これにより前記ペルオキシ二硫酸塩溶液は約 4 ～ 約 6 の範囲内の pH 値を有し、前記亜塩素酸塩溶液は約 10 ～ 約 12 の範囲内の pH を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

30

ペルオキシ二硫酸塩および亜塩素酸塩を合する工程は、約 0℃ ～ 約 25℃ の範囲内の温度で実施される、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の方法によって製造される二酸化塩素水溶液。

【請求項 8】

二酸化塩素を約 0.1 ～ 約 1 質量%、好ましくは約 0.3 超 ～ 約 0.6 質量% の範囲内の量で含有し、前記溶液の pH 値は約 2 ～ 約 4、好ましくは約 2.5 ～ 約 3 の範囲内にあり、二酸化塩素水溶液。

【請求項 9】

40

前記溶液が緩衝剤を含んでいない、請求項 8 に記載の二酸化塩素水溶液。

【請求項 10】

二酸化塩素を約 0.1 ～ 約 12 質量%、好ましくは約 0.3 超 ～ 約 4.5 質量% の範囲内の量で含有し、前記溶液の pH 値は約 2 ～ 約 4、好ましくは約 2.5 ～ 約 3 の範囲内にあり、緩衝剤を含んでいない、二酸化塩素水溶液。

【請求項 11】

二酸化塩素とともに少なくとも 1 つのラジカルを含有し、緩衝剤を含んでいない、二酸化塩素水溶液。

【請求項 12】

二酸化塩素を硫酸水素ラジカルと一緒にラジカル対会合体の形態で含有し、緩衝剤を含

50

んでいない、二酸化塩素水溶液。

【請求項 13】

消毒剤、酸化剤または漂白剤および／または脱臭剤としての、請求項 7 から 12 までのいずれか一項に記載の二酸化塩素水溶液の使用。

【請求項 14】

二酸化塩素水溶液の飲用水および風呂水を消毒するための、または雑用水および下水を処理するための使用であって、前記二酸化塩素溶液が、亜塩素酸塩を提供する工程、ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程ならびに亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を水性系中において 1 より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合し、二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含む方法によって得られる前記使用。

10

【請求項 15】

飲用水および風呂水を消毒するための、または雑用水および下水を処理するための二酸化塩素水溶液の使用であって、前記溶液が二酸化塩素の他に少なくとも 1 つのまた別のラジカルを含んでいる前記使用。

【請求項 16】

飲用水および風呂水を消毒するための、または雑用水および下水を処理するための二酸化塩素水溶液の使用であって、前記溶液が二酸化塩素と一緒にラジカル対会合体の形態にある硫酸水素ラジカルを含んでいる前記使用。

【請求項 17】

前記二酸化塩素溶液は、飲用水導管、エアコンディショナー、水浄化装置、ボイラーまたはプールにおいて標準消毒の形態または永続的消毒の形態においてバイオフィルム、レジオネラ菌もしくはその他の菌を除去するために使用される、請求項 13 から 16 までのいずれか一項に記載の使用。

20

【請求項 18】

請求項 7 から 12 までのいずれか一項に記載の二酸化塩素溶液を製造するための装置（1）であって、

- （a）亜塩素酸塩成分（2）のための少なくとも 1 つの貯蔵容器、
- （b）ペルオキシ二硫酸塩成分（3）のための少なくとも 1 つの貯蔵容器、
- （c）亜塩素酸塩成分（5）のための供給導管を通して亜塩素酸塩成分（2）のための少なくとも 1 つの貯蔵容器と接続されている、およびペルオキシ二硫酸塩成分（6）のための供給導管を通してペルオキシ二硫酸塩成分（3）のための少なくとも 1 つの貯蔵容器と接続されている、少なくとも 1 つの混合容器（4）、
- （d）前記二酸化塩素溶液（16）のための、少なくとも 1 つの供給導管を通して混合容器（4）と接続されている、または接続可能である該二酸化塩素溶液のための少なくとも 1 つの貯蔵容器（7）、および
- （e）前記二酸化塩素溶液のための該少なくとも 1 つの貯蔵容器（7）に備え付けられている 1 つの配量装置（18）を含む装置。

30

【請求項 19】

請求項 18 に記載の二酸化塩素溶液を製造するための装置（1）であって、前記装置は、戸建住宅もしくは集合住宅における小型装置として、または大規模工業の装置として装備される前記装置。

40

【請求項 20】

請求項 18 に記載の二酸化塩素溶液を製造するための装置（1）であって、前記装置は、建物内に持ち込めるように輸送可能に装備されている前記装置。

【請求項 21】

請求項 18 から 20 までのいずれか一項に記載の二酸化塩素溶液を製造するための装置（1）であって、前記供給導管（5）および（6）には配量装置（12）および（13）が装備されており、前記配量装置は、ペルオキシ二硫酸イオンおよび亜塩素酸イオンが 1 より大きい $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ の比率で混合容器（4）に供給されるよう、供給

50

する亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の量を調節することができるよう装備されている前記装置。

【請求項 2 2】

二酸化塩素溶液を含む容器であって、前記容器は、好ましくは 0.01～約 10 bar の圧力下にある容器。

【請求項 2 3】

前記二酸化塩素溶液は請求項 7 から 12 までのいずれか一項によるものである、請求項 2 2 に記載の容器。

【請求項 2 4】

少なくとも 1 つの二酸化塩素ラジカルおよび硫酸水素ラジカルを含む、ラジカル対会合体。

10

【請求項 2 5】

少なくとも 1 つの水の分子および場合によってはまた別のラジカル種をさらに含んでいる、請求項 2 4 に記載のラジカル対会合体。

【請求項 2 6】

少なくとも 1 時間安定性である、請求項 2 4 または 2 5 に記載のラジカル対会合体。

【請求項 2 7】

緩衝剤の存在下にはない、請求項 2 4 から 2 6 までのいずれか一項に記載のラジカル対会合体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、極めて純粋な、長期および貯蔵安定性で輸送可能な二酸化塩素水溶液を製造するための方法であって、亜塩素酸塩を提供する工程、ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程および亜塩素酸塩とペルオキシ二硫酸塩とを水性系中において 1 超のペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合して二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含み、該二酸化塩素水溶液を製造するために追加の緩衝剤が加えられない方法に関する。本発明は、さらに適切な二酸化塩素溶液、この二酸化塩素溶液の使用ならびに前記二酸化塩素溶液を製造するための装置に関する。

【背景技術】

30

【0002】

二酸化塩素 (ClO_2) の水溶液は、二酸化塩素の高い酸化力に基づいて、特に水処理技術における漂白、消毒および脱臭のために使用される。だが二酸化塩素の溶液は、気体状二酸化塩素が溶液から漏出し易く、これが高濃度の場合は爆発性であるために、一般には取り扱いが困難である。そこで上記に挙げた使用のための二酸化塩素溶液は、通例は完成溶液として販売されることはなく、必要になると初めて、つまり現場で新しく製造および使用される。

【0003】

二酸化塩素水溶液を製造するためには、様々な方法が公知である。

【0004】

40

そこで、例えば亜塩素酸ナトリウムと塩酸溶液との反応により二酸化塩素水溶液を発生させることができる（いわゆる塩酸－亜塩素酸塩法）。この方法には、特に二酸化塩素がそのような溶液中では不安定であり、短時間内に塩素酸塩と塩化物に分解されてしまうという欠点がある。そこでこの方法で製造された溶液は、貯蔵することができず、すぐに使用しなければならない。

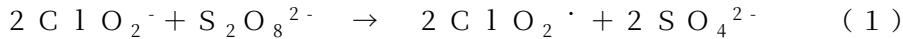
【0005】

いわゆる塩素－亜硫酸塩法では、亜塩素酸ナトリウムは塩素または次亜塩素酸によって変換される。この方法は一般に、気体状塩素および次亜塩素酸の取り扱いが困難であるという欠点を有する。そこでこの方法では、二酸化塩素の収量、したがって溶液の酸化力を低下させる望ましくない副生成物として相当に多量の塩素酸塩が発生する。

50

【0006】

これら2つの上述の方法の代替法として、ペルオキシ二硫酸塩を用いた亜塩素酸塩の酸化によって二酸化塩素の溶液を製造することが提案された。国際公開第96/33947 (A)号パンフレットは、例えば二酸化塩素水溶液を製造するための方法であって、亜塩素酸塩の溶液を、該亜塩素酸塩が実質的に完全に二酸化塩素へ変換されるまで、pH値5.5～9.5および室温でハロゲン無含有酸化剤を用いて変換させる方法について記載している。好ましくは、酸化剤としてペルオキシ二硫酸塩が使用されるが、この文献ではその他の点では先行技術と同様、亜塩素酸イオンのペルオキシ二硫酸イオンによる変換についての以下の平衡式(1)：



が報告されている。

10

【0007】

この平衡式から、一般に1当量のペルオキシ二硫酸イオンが2当量の亜塩素酸イオンを酸化することを読み取ることができる。したがって、国際公開第96/33947 (A)号パンフレットでは、化学量論的に亜塩素酸イオンを酸化するための必要量の1～2倍である量でペルオキシ二硫酸イオンを使用することが提案されている。そこで国際公開第96/33947 (A)号パンフレットは、0.5～1.0の範囲内にあるペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ を記載している。

【0008】

1つの適切な方法は、米国特許第2323593号明細書にも記載されており、この特許の実施例には0.57もしくは0.78のペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ が記載されている。さらに米国特許第2323593号明細書には、0.5未満のペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの比率 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ は反応速度を低下させるために不都合であると記載されている。

20

【0009】

欧州特許出願公開第1787953 (A)号明細書では、同様に亜塩素酸イオンのペルオキシ二硫酸イオンによる変換による二酸化塩素溶液を製造するための方法であって、該二酸化塩素溶液が皮膚または体表面を消毒するために企図されている方法が記載されている。欧州特許出願公開第1787953 (A)号明細書の焦点は、そのつどの使用場所での高度に希釈した二酸化塩素溶液(2～300 ppm)の迅速な提供(「使用時点(point of use)」製造)に当てられている。このためには2超のペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ が使用され、該ペルオキシ二硫酸イオンならびに該亜塩素酸塩溶液は緩衝化される。

30

【0010】

だが上述した方法は、これらの方法の使用を困難にする一連の欠点を有している。

【0011】

特に、これらの溶液の貯蔵安定性は、極めて短期間に、長くても数週間に限定されるので、変化した溶液の使用にはそれらの作用物質および分解生成物に関して問題が多い。その上、完成溶液の配布は、多くの場合に可能ではない。このため、通例は「使用時点」製造が推奨されている(例えば、欧州特許第1787953号明細書を参照されたい)。このとき適切な二酸化塩素溶液の製造は使用者に任されており、該使用者は該二酸化塩素溶液を適切な予備溶液の混合によって自分で製造しなければならない。これには、変換度および副生成物形成の測定に関して専門的知識を必要とする。

40

【0012】

さらに、先行技術において公知の方法には、制御された変換のためには室温より高い温度またはより長い反応時間を必要とするという欠点がある。さらに、規則的に変動する、強度に温度依存性の反応時間および収量ならびにその結果として生じる様々な純度等級は、これまで一般的である方法におけるまた別の問題である。その上、たいいていの場合、様々な緩衝剤系ならびに反応促進剤(銀および銅の塩、カルー酸)の添加によるpH値安定化が必要であるが、これはさらに使用される二酸化塩素溶液の純度を低下させる。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第96/33947号

【特許文献2】米国特許第2323593号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1787953号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

そこで本発明は、高い貯蔵安定性を示し、このため必ずしも現場で製造する必要がなく、完成溶液として販売可能な二酸化塩素溶液を提供するという課題に基づいている。さらに本発明の課題は、この二酸化塩素溶液を製造するための方法であって、温和な反応条件下の単純なやり方で安定性二酸化塩素溶液の製造を可能にする方法を提供するという課題に基づいている。

【0015】

この課題は、特許請求項に特徴付けた実施形態によって解決される。

【0016】

詳細には、二酸化塩素水溶液を製造するための方法であって、以下の

(a) 亜塩素酸塩を提供する工程、

(b) ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程、

(c) 水性系内で亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を1より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合して該二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含み、

このとき該二酸化塩素水溶液を製造するために追加の緩衝剤が加えられない方法が提供される。

【0017】

工程(a)および(b)は、このとき各々好ましい順番で実施することができる。

【0018】

本発明による方法の工程(a)では、亜塩素酸イオン(ClO_2^-)が提供される。亜塩素酸塩は、本発明によると亜塩素酸 $HClO_2$ の形態で、または適切な塩として使用することができる。好ましくは、亜塩素酸塩は、アルカリ金属亜塩素酸塩、特に亜塩素酸リチウム、亜塩素酸ナトリウムおよび亜塩素酸カリウム、アルカリ土類金属亜塩素酸塩、特に亜塩素酸マグネシウムおよび亜塩素酸カルシウム、アンモニウム亜塩素酸塩、特に亜塩素酸アンモニウム(NH_4ClO_2)および亜塩素酸テトラアルキルアンモニウム、例えば亜塩素酸テトラメチルアンモニウム、亜塩素酸テトラエチルアンモニウムおよび亜塩素酸テトラブチルアンモニウムならびにそれらの混合物から成る群から選択される。特に好ましくは、亜塩素酸塩は、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される。

【0019】

亜塩素酸塩は、固体物質として、または溶液、特に水溶液の形態のいずれかで使用することができる。好ましくは、亜塩素酸塩は、不純物が一般に亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸イオンを用いた二酸化塩素への変換を妨害し、得られた二酸化塩素の安定性を減少させる可能性があるので、できる限り純粋な形態で使用される。それでも、例えば市販の、亜塩素酸ナトリウムの他に約25質量%までの塩化ナトリウム、好ましくは約20質量%までの塩化ナトリウム、特に好ましくは約10質量%までの塩化ナトリウムを含んでいてもよい固体亜塩素酸ナトリウムも使用することができるが、それは塩化ナトリウムが二酸化塩素への変換を妨害せず、二酸化塩素の安定性を侵害することもないからである。本発明による方法の好ましい一実施形態では、成形品、錠剤、カプセルまたはペレットとして固体形にある亜塩素酸塩が提供される。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明による方法の工程（b）では、ペルオキシ二硫酸イオン（ $S_2O_8^{2-}$ ）が提供される。ペルオキシ二硫酸塩は、本発明によるとペルオキシ二硫酸 $H_2S_2O_8$ の形態または適切な塩として使用することができる。好ましくは、ペルオキシ二硫酸塩は、アルカリ金属ペルオキシ二硫酸塩、特にペルオキシ二硫酸リチウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムおよびペルオキシ二硫酸カリウム、アルカリ土類金属ペルオキシ二硫酸塩、特にペルオキシ二硫酸マグネシウムおよびペルオキシ二硫酸カルシウム、アンモニウムペルオキシ二硫酸塩、特にペルオキシ二硫酸アンモニウム（ $(NH_4)_2S_2O_8$ ）およびテトラアルキルアンモニウムペルオキシ二硫酸塩、例えばペルオキシ二硫酸テトラメチルアンモニウム、ペルオキシ二硫酸テトラエチルアンモニウムおよびペルオキシ二硫酸テトラブチルアンモニウムならびにそれらの混合物から成る群から選択される。特に好ましくは、ペルオキシ二硫酸塩は、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される。

10

【0021】

ペルオキシ二硫酸塩は、固体物質として、または溶液の形態、特に水溶液の形態のいずれかで使用することができる。好ましくは、ペルオキシ二硫酸塩は、不純物が一般に亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸イオンによる二酸化塩素への変換を妨害し、得られた二酸化塩素の安定性を減少させる可能性があるので、できる限り純粋な形態で使用される。本発明による方法の好ましい一実施形態では、ペルオキシ二硫酸塩は、成形品、錠剤、カプセルもしくはペレットとして固体形で供給される。

【0022】

さらに、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩と一緒に、2つの成分が相互に分離されて含有されていて遅延性で溶解する、例えば2相の二成分固体混合物として、または成形品、錠剤、カプセルもしくはペレットとして供給することも可能である。

20

【0023】

亜塩素酸塩および／またはペルオキシ二硫酸塩が溶液の形態で供給される場合は、好ましくは水溶液の形態で実施される。このときそのつどの適切な水、例えば水道水を溶媒として使用することができる。だが好ましくは脱塩水または蒸留水が使用される。これらの水溶液は、さらにまた別の適切な補助溶媒、例えばハロゲン化または非ハロゲン化有機溶媒を含有することができる。好ましい一実施形態では、このまた別の溶媒は、反応に対して不活性な、好ましくはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールおよびそれらの混合物から成る群から選択される適切な水溶性溶媒である。特に、水と混和可能な溶媒を使用することが好ましい。また別の溶媒は、例えば、80容量%まで、好ましくは50容量%まで、特に好ましくは10容量%まで、極めて特に好ましくは5容量%までの量で使用することができる。

30

【0024】

本発明による方法の工程（c）は、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を水性系中で合して二酸化塩素水溶液が形成される工程を含んでいる。この合する工程は、先行技術において公知であるあらゆる適切な方法によって実施することができる。好ましくは、この2つの成分を合する工程は混合しながら実施される。混合は、同様に当業者であれば公知のあらゆる適切な方法によって実施できる。例えば、混合は、実験室用攪拌機を備える実験室規模で実施することができる。大工業規模では、例えば、攪拌容器内での完全混合によって実施することができる。好ましくは、合することは、2つの成分の実質的に固体をもはや含んでいない均質な溶液が結果として生じるように実施される。混合装置を使用したこの完全混合は、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩から二酸化塩素への変換が加速されるという利点を提供する。

40

【0025】

本発明による方法の好ましい一実施形態では、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩は工程（a）および（b）において固体形または水溶液系で提供されるが、工程（c）では、二酸化塩素水溶液を製造するために

（c1）2つの成分は、2つの成分が固体形で提供される場合は、合する工程の前に水に

50

溶解される、または

(c 2) 固体形にある 2 つの成分は、同時または順番に水性溶媒中に導入される、または

(c 3) 2 つの成分が水溶液で提供される場合は、2 つの溶液が合される、または

(c 4) 水溶液形にある 2 つの成分が提供され、同時または順番に水性溶媒中に導入される。

【0026】

好ましくは、工程 (c 1) における合する工程は、2 つの成分が固体形で提供される場合、2 つの成分は、一緒に、同時に、または順番に水に溶解されるように実施される。亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩が例えば二元固体混合物または成形品として供給される場合、この固体混合物またはこの成形品は単純に水に溶解され、その後このようにして得られた本発明によるモル比にある 2 つの溶液は実質的に同時に、または順番に合されてよい。

10

【0027】

工程 (c 2) では、これら 2 つの成分は、好ましくは固体形で順番に水性溶媒中に導入される。特別には、この場合、最初にペルオキシ二硫酸塩を水溶液中加入するのが好ましく、次に固体形または水溶液であってよい亜塩素酸塩を加えることができよう。

【0028】

工程 (c 3) では、好ましくは本発明によるモル比にある 2 つの溶液が同時に合される。だがさらに、ペルオキシ二硫酸塩を含む水溶液を最初に投入し、その後亜塩素酸塩溶液を加えることも可能である。

20

【0029】

工程 (c 4) では、これら 2 つの成分は、好ましくは水溶液で提供され、順番に水性溶媒中に導入される。この場合、添加の順序は重要ではなく、最初に水性のペルオキシ二硫酸塩溶液または亜塩素酸塩溶液を投入し、続いてそのつど他方の溶液を添加することができる。

【0030】

このとき好ましい方法は、2 つの成分が最初は別々に水性溶媒中に溶解され、引き続いて両方の溶液がまとめて混合される (c 3) による方法である。

【0031】

特に好ましいのは、水性溶媒、特に好ましくは脱塩水もしくは蒸留水を望ましい量で投入し、その後 2 つの成分の水溶液を製造するために望ましい量を分離し、該溶液を製造し、再び水性溶媒に添加することである。

30

【0032】

(c 1) ~ (c 4) の全ての場合に、あらゆる適切な濃度にある亜塩素酸塩水溶液は、飽和濃度までの適切な亜塩素酸塩を含有することができる。このときそのつどの飽和濃度は固定値を示すだけでなく、例えば特定の亜塩素酸塩が使用された温度および性質に依存する。亜塩素酸ナトリウムは、例えば 20 °C で約 6.4.5 質量% の飽和濃度を示す。しかし好ましくは、亜塩素酸塩の水溶液の濃度は、約 5 質量% 以下、好ましくは 2 質量% 以下および特別には 1 質量% 以下に調整しなければならない。水溶液中のペルオキシ二硫酸塩の濃度は、その飽和濃度に達してよい。このときそのつどの飽和濃度は固定値を示すだけでなく、例えば特定のペルオキシ二硫酸塩が使用された温度および性質に依存する。ペルオキシ二硫酸ナトリウムは、例えば 20 °C で約 5.4.5 質量% の飽和濃度を示す。

40

【0033】

本発明による二酸化塩素溶液を製造するために使用される水は、あらゆる適切な水、例えば水道水であってよい。だが好ましくは、該溶液がこの方法では少量の不純物を含んでいるので脱塩水または蒸留水が使用される。これは亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩から二酸化塩素へのより良好な変換およびこの方法で含有された二酸化塩素の上昇した安定性に関して有益である。さらに、上述した共溶媒の 1 つを上述した好ましい量で使用することもできる。

【0034】

50

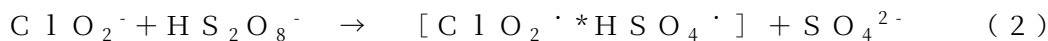
亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を合した後には二酸化塩素が形成される。この変換は水性系内で実施されるので、形成された二酸化塩素は水溶液の形態で存在する。

【0035】

水溶液中の二酸化塩素の製造に引き続いて、さらに水と非混和性の溶媒、例えば有機溶媒、特にジクロロメタン、クロロホルムおよび／またはテトラクロロメタン、および二酸化塩素を添加し、二酸化塩素を有機相内に移すことも可能である。これによって有機溶媒中の二酸化塩素の安定性溶液が得られる。

【0036】

驚くべきことに、これまでに報告された平衡式(1)とは反するこの変換においては、本発明によるペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比が1より大きい場合、1当量のペルオキシ二硫酸塩が1当量の塩素酸塩と反応して二酸化塩素の安定性溶液が形成されることが明らかになった。何らかの理論によって拘束されることなく、この反応においては形成された二酸化塩素を安定化する作用を及ぼすと推定される硫酸水素ラジカルが形成される。この反応は、以下の平衡式(2)：



[式中、 HS_2O_8^- は、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ から自触媒によって形成される]によって表される。したがって1当量の塩素酸塩の1当量のペルオキシ二硫酸塩による変換においては、二酸化塩素ラジカル $\text{ClO}_2 \cdot$ の他に硫酸水素ラジカル $\text{HSO}_4 \cdot$ も形成される。これら2つのラジカルは、ラジカル対 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ によって表されるように、相互に会合性で安定化する。この製法は、典型的なものに過ぎない。同様に、このようなラジカル対が式 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{H}_2\text{O} * \text{HSO}_4 \cdot]$ の水との会合体を形成することも考えられる。硫酸水素ラジカル自体は、これまで安定性ではないと見なされていた。

【0037】

さらに、1つの理論によって拘束されることなく、ラジカル錯体 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ の安定化は以下の観察によって確証可能であると推定される。

- 1) 二酸化塩素溶液は、硫酸水素ラジカルの陽子に基づいて酸性pH値(好ましくは2.5～3のpH範囲内)を示すことにより各二酸化塩素ラジカルは弱酸性環境内にある。これが二酸化塩素ラジカルの安定化に寄与すると推測される。
- 2) 硫酸水素ラジカルとの会合によって、水化物形成の強化を実施することができ、これが水溶性を上昇させたのであろう。さらに、この会合によって該ラジカルの蒸気圧を低下させることができたのであろう。
- 3) この会合によって、二酸化塩素ラジカルから亜塩素酸塩への逆行形成傾向が低下し得る。
- 4) 該会合体内の2つのラジカルの非荷電性の性質に基づいて、さもないと塩不浸透膜、例えば逆浸透膜(RO)、ナノ濾過膜などを通るそれらの移動性もしくは透過性に関して何の作用も生じないと推定される。
- 5) さらに、硫酸水素ラジカルは、水とモノ過硫酸水素または硫酸水素もしくは硫酸塩へ反応する可能性を有すると推定されている。この変換では、二酸化塩素が反応して亜塩素酸塩または塩素酸塩が形成される。そこでラジカル錯体 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ の分解は安全な方法で分解生成物を生じさせる。酸化反応では、該ラジカル錯体は反応すると環境に重大な影響を及ぼさないアニオン性塩化物および硫酸塩を形成する。これとは対照的に、従来の、つまり安定化されていない二酸化塩素溶液は、分解すると塩素および酸素を形成するとの性質に基づいて爆発傾向を示す。
- 6) 二酸化塩素ラジカルの濃度は、ラジカル対形成にとって極めて重要である。

【0038】

上述したラジカル対会合体の形成は、このラジカル対会合体が全体として蒸留され、結果、気相に入ることができ、さらに膜透過性であることを示す実験によって確証される。さらに該ラジカル対会合体 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ は、二酸化塩素ラジカルと比較して変化した物理的特性、例えば変化した蒸気圧および変化した溶解性を有する。硫酸水素ラジカルの酸化電位は、また別の電子当量を備える酸化電位として完全に広範囲に利用する

ことができるので、したがって酸化電位の消失が生じない。これはフォトメトリー法および滴定法を用いて確証された。手短に言えば、6電子当量を利用することができ、そのうち5当量は二酸化塩素から塩化物への還元のため、1当量は硫酸水素ラジカルから硫酸塩への還元のためである。試験は、水中で最初に二酸化塩素ラジカルが反応し、次に引き続いて硫酸水素ラジカルが反応することを証明している。

【0039】

上述の知見を考慮すると、本発明による方法は、先行技術において公知の方法と比較して亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩から二酸化塩素への変換についてまた別の化学量論に基づくことを特徴とする。

【0040】

そこで本発明による方法の工程(c)では、ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ が1超の亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩が使用される。したがって1当量の亜塩素酸塩は1モル過剰のペルオキシ二硫酸塩を用いて変換されるが、従来法では通常は1当量の亜塩素酸塩に対して約0.5当量のペルオキシ二硫酸塩しか使用されなかった。

【0041】

本発明による方法の好ましい一実施形態では、ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比が1~2である ($1 < [S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-] < 2$) 出発材料が使用される。このときペルオキシ二硫酸塩は、亜塩素酸塩に関連して軽度のみ過剰で使用されるが、これは亜塩素酸塩が完全に変換した場合、該二酸化塩素溶液中に(形成された二酸化塩素に関連して)残留する未変換ペルオキシ二硫酸塩は1当量より少なくなる。溶液中の二酸化塩素の安定性は一般にまた別の成分が存在することによって(たとえばほんのわずかな量であってもペルオキシ二硫酸塩によって)低下するので、上述した1~2のモル比によって上昇した安定性を示す二酸化塩素溶液が得られる。

【0042】

本発明による方法のまた別の好ましい実施形態では、ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比が2超、特に好ましくは4超、さらにいっそうより好ましくは10超の出発材料が使用される。さらに、約100までのペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの比率を使用することも可能である。これらの実施形態では、亜塩素酸塩に比してより大きく過剰にあるペルオキシ二硫酸塩は、使用された亜塩素酸塩から二酸化塩素へのより迅速または完全な変換を達成するために使用される。

【0043】

本発明によるモル比を保持することによって、この反応は加速されほぼ定量的に進行する。特に好ましくは、本発明による方法では、使用された亜塩素酸塩の質量に基づいて約80%超、特に約90%超、特に好ましくは95%超収率が達成される。本発明による反応条件では、副反応は全く観察されない。

【0044】

さらに、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の二酸化塩素への効果的な変換のために、緩衝剤の添加によって規定のpH値へ反応溶液を調整する工程が必要とされないことが確認された。むしろ、緩衝剤の添加によってまた別の異物が該水溶液中に持ち込まれ、二酸化塩素への反応速度および該溶液中の二酸化塩素の安定性を低下させることが見いだされた。それに対して、本発明によると、二酸化塩素水溶液を製造するために緩衝剤は添加されない。さらにこの製造においては追加の緩衝剤も添加されない。これは、得られた溶液が緩衝剤を含んでいないことをさらに意味する。そこで、例えば該反応中には該変換中に形成される硫酸塩から硫酸水素/硫酸塩緩衝剤が形成される可能性がある。

【0045】

二酸化塩素を安定化させるために通例使用される緩衝剤は、少なくとも1つの弱酸とそれに結合した塩基とからの物質混合物である。本発明の意味においては、水中で約-2~約12の範囲内のpK_a値を有する酸が弱酸であると見なされている。緩衝剤の添加によって、該水溶液のpH値は、あるpH範囲内で実質的に一定に保持される。したがってあ

10

20

30

40

50

らゆる緩衝剤系は、強酸が添加された場合に pH 値がその範囲内で実質的に変化しない pH 範囲を有している。強酸とは、水溶液中で完全に解離して存在している酸である。

【0046】

特に本発明によると、酢酸緩衝剤、リン酸緩衝剤、ホウ酸緩衝剤、クエン酸緩衝剤および炭酸緩衝剤から成る群から選択される緩衝剤は使用されない。特に、本発明によると炭酸水素塩または炭酸塩は使用されない。

【0047】

特に好ましくは、工程（a）で提供される亜塩素酸塩水溶液には、該溶液を 9～12 の pH 範囲内で緩衝化する緩衝剤は添加されない。さらに好ましくは、工程（b）で提供されるペルオキシ二硫酸塩水溶液には、該溶液を 3～9 の pH 範囲内で緩衝化する緩衝剤は添加されない。

10

【0048】

本発明の好ましい一実施形態では、亜塩素酸塩の溶液がペルオキシ二硫酸塩の溶液と合されることによって二酸化塩素水溶液が製造される。好ましくは、ペルオキシ二硫酸塩溶液は、約 4～約 8 の範囲内の pH 値を示すように濃縮して使用される。好ましい一実施形態では、ペルオキシ二硫酸塩溶液の pH 値は約 4～約 6 であり、また別の好ましい実施形態では該 pH 値は約 6～約 8 である。さらに、亜塩素酸塩溶液は、好ましくは約 10～約 12 の範囲内の pH 値を示すように濃縮して使用される。特に好ましくは、ペルオキシ二硫酸塩溶液は約 5 の pH 値および亜塩素酸塩溶液は約 11 の pH 値を示す。

【0049】

20

上述した亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の水溶液が相互に合されると、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の二酸化塩素への反応中の該溶液の pH 値は、好ましくは約 2～約 4 の値を示す、つまり該水溶液の pH 値は亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の二酸化塩素への反応が完全になるに伴って約 2～約 4 の範囲で安定化する。該 pH 値が約 2.5～約 3 に調整されるのが特に好ましい。さらにより好ましくは、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩が、合された溶液の pH 値が反応中に約 2.5 の値で安定化するような量および濃度で使用される。

【0050】

得られた二酸化塩素溶液には、製造後に緩衝剤を、好ましくは約 2～4 の pH 範囲内に緩衝化する緩衝剤を添加することができる。

30

【0051】

本発明による方法は、それぞれに適した温度で実施することができる。しかし、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の変換は、比較的低い、約 0℃～約 25℃で実施されるのが有益である。これとは対照的に、従来法では亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸塩を用いた二酸化塩素への加速された変換を達成するため、一般的に 25℃より上方の高温が必要とされる。本発明の好ましい一実施形態では、ペルオキシ二硫酸塩および亜塩素酸塩を合するのは、約 0℃～約 25℃、特に好ましくは約 2℃～約 20℃で実施される。極めて特に好ましくは、合する工程（c）は、約 5℃～約 15℃で実施される。より高い（つまり約 25℃より高い）温度では、望ましくない副生成物を生じさせる副反応が発生することが証明されている。副生成物の形成は、これらが本発明による二酸化塩素溶液の安定性を低下させるので、不都合である。

40

【0052】

この場合にはさらに、この温度範囲を亜塩素酸塩成分とペルオキシ二硫酸塩成分とを合している間だけではなく、亜塩素酸塩とペルオキシ二硫酸塩の二酸化塩素への変換が実質的に完了するまで保持するのが有益である。このために好ましくは、使用する水溶液は、合する前に適温にし、引き続いて二酸化塩素への変換が実質的に完了するまでの間この温度範囲に保持する。使用する溶液の温度調節の他に、さらに合している間および反応が完了するまでの環境の温度を上述した好ましい範囲内に調節することがさらに有益である。これは例えば、冷蔵庫、冷却室または冷却容器内で実施することができる。本発明による特に好ましい実施形態では、亜塩素酸塩溶液およびペルオキシ二硫酸塩溶液は、約 5℃～

50

約 15℃ の冷却下で合され、その後この温度範囲内で二酸化塩素へ完全に変換するまで反応させる。

【0053】

また別の好ましい実施形態では、本発明による方法によって得られた二酸化塩素溶液は、変換の完了後にもこの温度範囲で保持または貯蔵される。純粋二酸化塩素は 1, 013 m b a r で 11℃ の沸点を有する。そこで好ましくは、本発明による方法によって得られた二酸化塩素水溶液は、約 11℃ より下方で、特に約 0℃ ～ 約 11℃ で貯蔵される。

【0054】

亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を合するのが約 0℃ ～ 約 25℃、好ましくは 0℃ 超～ 約 11℃ の好ましい温度範囲で実施されると、二酸化塩素の形成中での副反応およびそれに伴う望ましくない副生成物、例えば塩素、次亜塩素酸塩および塩素酸塩の発生を実質的に回避することができる。そこで、本発明による方法によって製造された二酸化塩素溶液は異物をほとんど含んでいないので、これは本発明による二酸化塩素溶液の安定性をさらに上昇させる。

【0055】

好ましくは、本発明による方法は遮光下で実施される。紫外線もしくは太陽光線の存在下では、副生成物の形成が起こる可能性があることが見いだされたためである。副生成物の形成は、副生成物もしくは異物が本発明による二酸化塩素溶液を不安定化させることが見いだされたので、不都合である。反応混合物中に存在する副生成物が少ないほど、得られる溶液の長期安定性は高まる。

【0056】

本発明による方法の工程 (c) において亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を合することによって、これら 2 つの成分間で反応が発生して二酸化塩素が形成される (上記の平衡式 (2) を参照)。本発明による方法を用いると、約 72 時間以内に亜塩素酸塩から二酸化塩素へのほぼ定量的な変換 (つまり、95% 超の変換) を達成することが可能である。好ましくは、既に 48 時間後には、特に好ましくは既に 24 時間後にはほぼ定量的変換が得られる。特に 0.3 ～ 0.6 質量% の溶液に対しては、既に 48 時間後、好ましくは少なくとも 24 時間後に定量的変換が得られる。より高濃度の溶液 (例えば、1 質量% 以上の濃度) に対しては、定量的変換を達成するまでの反応時間は、より短い時間に、好ましくは 30 分間以内、特に好ましくは 15 分間以内に短縮することができる。一定の温度および一定のペルオキシ二硫酸イオンー亜塩素酸イオンの比率では、この変換は亜塩素酸イオンの濃度が高いほど急速になる。亜塩素酸イオンおよびペルオキシ二硫酸イオンの濃度が一定の場合は、この変換は温度が高いほど急速になる。最終的には、ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの比率の上昇は、一定温度では同様により急速な変換を導く。

【0057】

これとは対照的に、先行技術 (例えば国際公開第 96/33947 (A) 号パンフレットを参照) では、高濃度の二酸化塩素溶液を製造するため、定量的変換までに約 12 日間の反応時間が報告されている。

【0058】

好ましくは、本発明による方法は、工程 (c) の後に、亜塩素酸塩を二酸化塩素へ実質的に完全に (つまり、使用された亜塩素酸塩の 95% 超が) 変換されるまでの亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸塩を用いた反応のまた別の工程を含んでいる。特に好ましい一実施形態では、本発明による方法は工程 (c) の後に、少なくとも 12 時間、好ましくは少なくとも 24 時間、さらにより好ましくは少なくとも 36 時間の亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸塩との反応のまた別の工程を含んでいる。別の好ましい一実施形態では、本発明による方法は、工程 (c) の後に 12 ～ 48 時間、および好ましくは 24 ～ 36 時間の亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸塩との反応のまた別の工程を含んでいる。

【0059】

本発明による方法を用いると、あらゆる望ましい、もしくは適切な濃度を備える二酸化塩素溶液を製造することができる。好ましくは、本発明による方法を用いると、約 2 質量

10

20

30

40

50

%まで、好ましくは約1質量%までの二酸化塩素水溶液が製造される。より高濃度の二酸化塩素溶液は、二酸化塩素の水への限定された溶解度に基づいて達成するのが困難ではあるが、それでも実現することはできる。本発明による二酸化塩素溶液を製造するために高濃度の亜塩素酸イオンを使用した場合は、特に適切な亜塩素酸塩の飽和溶解度の範囲内にある亜塩素酸イオン濃度を使用した場合は、濃度約4.5質量%までの二酸化塩素水溶液を製造することができる。約4.5質量%の数値は、5℃および標準圧で二酸化塩素の実際的に把握された水中での飽和限界を表している。高い圧力下では、水中で遊離二酸化塩素相が自然発生する可能性がある。このような混合物は、二酸化塩素および水の総量に基づいて典型的には約4.5超～約12質量%の二酸化塩素を含んでいる。二酸化塩素の水への溶解度は、水に溶解した異物によって決定的に影響を受け、異物は二酸化塩素の溶解度を低下させる。これは、二酸化塩素の水への溶解度が高いほど、溶液中に含まれる異物が少ないことを意味している。本発明による方法を用いると異物部分を極めて微量しか含まない二酸化塩素溶液が得られるので、本発明による溶液への二酸化塩素の溶解度も従来の二酸化塩素溶液中より高い。

10

【0060】

そこで本発明による二酸化塩素溶液は、約12質量%まで、および好ましくは約2質量%までの二酸化塩素の比較的の高い濃度においてさえ良好に取り扱うことができ、自然分解によって爆発する傾向を示さない。しかし安全上の理由から、本発明による方法を用いると、念のために好ましくは約2.5質量%まで、特に好ましくは約1質量%まで、および特に約0.6質量%までの濃度の二酸化塩素を含む二酸化塩素溶液が製造される。これとは対照的に、先行技術では、二酸化塩素の溶液が希釈されているほど安定性であると記載されている。そこで先行技術では大抵の場合0.3質量%以下の濃度が報告されている。しかし本発明による方法を用いると、当然ながら、望ましい場合は、二酸化塩素のより低濃度の溶液を製造することも可能である。これは例えば、最初に本発明による方法によって濃度約0.5～約4.5質量%の二酸化塩素の高濃度の溶液を製造し、その後に望ましい、例えば約0.003～約1質量%の低濃度に希釈することによって実施することができる。

20

【0061】

そこで本発明の範囲内では、好ましくは濃度約0.003質量%～約4.5質量%、より好ましくは約0.03質量%～約2.5質量%、さらにより好ましくは約0.1質量%～約1質量%、全く特に好ましくは約0.3質量%超～約0.6質量%、および特別には約0.5質量%～約0.6質量%の二酸化塩素を含む溶液が製造される。濃度約0.3質量%超～約0.6質量%の二酸化塩素を含む適切な溶液は、著明に従来の二酸化塩素溶液より高濃度であるが、それにもかかわらず貯蔵安定性であって良好に取り扱い易いために、特に好都合である。適切な濃度は予定される使用に主として依存し、当業者であれば適切に選択することができる。より低濃度の溶液は、既述のように、高濃度の二酸化塩素溶液を適切に希釈することによっても容易に得られる。

30

【0062】

本発明による方法を用いると、二酸化塩素は、連続運転における連続的、またはバッチ運転におけるバッチ式のどちらかで製造することができる。本発明による方法を連続運転で実施する場合は、亜塩素酸塩ならびにペルオキシ二硫酸塩を水溶液の形態で提供することが特に有益である。

40

【0063】

本発明のまた別の好ましい実施形態では、工程(c)において合した後に得られた溶液は、該溶液を貯蔵可能な、および／または輸送可能な容器内に充填される。該溶液が該容器内に充填される場合は、二酸化塩素への変換をまだ完了させる必要はない。つまり、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の二酸化塩素への反応の完了は、該溶液が該溶液の貯蔵または輸送のために予定される容器内へ詰め替えられた後に実施することも同様に可能である。そこで、亜塩素酸塩のペルオキシ二硫酸塩を用いて反応させる任意のまた別の工程の前後に冷却する工程を実施することができる。また別の好ましい実施形態では、工程

50

(c)において合することは、該溶液の貯蔵または輸送のために予定された容器内で実施される。この変形は、完成した二酸化塩素溶液をほぼや詰め替える必要がないので、特に有益である。適切な容器については、以下で記載する。

【0064】

本発明による二酸化塩素溶液を製造するための方法およびそこから得られる二酸化塩素溶液は、先行技術と比較して多数の長所を示す。そこで本発明による方法は、極めて温和な反応条件（特に、低い温度）下で2つだけの構成成分を使用する二酸化塩素溶液の製造を可能にする。さらに、例えば反応混合物の加温が必要ないので、極めて少ない装置コストしか必要としない。さらに、本発明による方法を用いると、活性化因子または触媒（たいていは重金属塩）を添加する、または規定の緩衝剤系を使用する必要なしに、塩素成分のほぼ定量的変換を短い反応時間で達成することができる。

10

【0065】

単純で完全な変換に基づくと、結果として生じた溶液はまた別の成分もしくは異物（例えば、未変換出発材料、望ましくない副生成物、緩衝剤、活性化因子または触媒）をほとんど含んでいないだけでなく、ほとんど二酸化塩素だけしか含んでいない。さらに驚くべきことに、この二酸化塩素溶液中の異物の非存在が該二酸化塩素溶液の安定性を有意に改善することが見いだされた。そこで、該二酸化塩素溶液の純度が高くなるほど、該二酸化塩素溶液の安定性が高くなり、該二酸化塩素溶液の分解傾向は小さくなることが確認された。そこから、二酸化塩素溶液の上昇した安定性は、該二酸化塩素が化学物質の使用をできる限り抑えて製造された場合に達成されることは明らかであり、これは本発明による方法によって可能になる。添加は該溶液の不安定化を明らかに導くことが見いだされた。

20

【0066】

本発明による二酸化塩素溶液中には、極めて選択的な変換に基づいて、異物としてほんのわずかな量の次亜塩素酸塩、塩素および塩素酸塩しか存在しない。そこでこれらの成分との還元反応によって二酸化塩素の分解が発生する万が一の危険が大きく減少する。これに基づいて、本発明による二酸化塩素溶液は、二酸化塩素の特記すべき分解を観察することなく、永続的に、詳細には少なくとも1年間貯蔵することができる。そこで、本発明による二酸化塩素溶液への安定剤の添加も必要ない。

【0067】

二酸化塩素溶液の高い純度を保証するために、本発明による方法では、二酸化塩素溶液を製造するための緩衝剤は使用されない。好ましい一実施形態では、本発明による方法はその他に、亜塩素酸塩成分ならびにペルオキシ二硫酸塩成分の使用に限定され、二酸化塩素溶液を製造するために活性化因子、触媒および安定剤から成る群から選択されるまた別の成分が使用されない、つまり出発材料にも結果として生じる二酸化塩素溶液にも添加されない。活性化因子は、例えばラジカル開始剤の場合がある。特に好ましい一実施形態では、本発明による方法では決して触媒が使用されない。触媒は、特に遷移金属塩、例えば銀塩、マンガン塩、銅塩および鉄塩、またはアルカリハロゲン化物およびアルカリ土類金属ハロゲン化物の場合がある。特別には、アルカリ臭化物およびアルカリ土類金属臭化物ならびにアルカリヨウ化物およびアルカリ土類金属ヨウ化物の添加は、これらが臭素およびヨウ素の形成を通して二酸化塩素の分解を導くので、不都合である。安定剤は、例えばEDTA塩の場合がある。また別の好ましい実施形態では、本発明による方法では、助剤、例えばソルビトール、デンプン、ポリエチレングリコール、安息香酸ナトリウムまたは香気物質も使用されない。本発明による方法の特に好ましい実施形態では、本方法はさらに亜塩素酸塩成分ならびにペルオキシ二硫酸塩成分の使用に限定され、二酸化塩素溶液を製造するためにまた別の成分を使用することは決してない。

30

40

【0068】

これに対して先行技術では、高濃度の二酸化塩素だけが分解を加速する、および安定性の上昇のために緩衝剤の添加もしくは安定剤が不可欠であると記載されている。今では、この先入観を否定することができよう。

【0069】

50

この上昇した安定性に基づいて、本発明による二酸化塩素溶液は、永続的に貯蔵可能なだけでなく輸送可能な溶液も提供することができる。先行技術と比較して、本発明による方法を用いると、もはや二酸化塩素溶液を予定される使用の直前に現場で製造する必要はない。むしろ二酸化塩素溶液を相当に多量で製造し、冷却し、その後初めて予定される使用場所に輸送することができる。

【0070】

さらに、あらゆる規模における、つまりミリグラム範囲内の量から数千立方メートルの範囲内の大規模用途までの本発明による方法の使用は、問題なく、危険を伴わずに可能である。

【0071】

該溶液は、本発明による製造方法の終了後にはそのまま使用する準備が整っているため、例えば吸収カラム、脱塩、他の溶液との混合によるさらなる再加工は必要ない。

【0072】

本発明は、さらに上述した方法によって製造される二酸化塩素水溶液に関する。

【0073】

本発明は、さらに二酸化塩素が約0.1質量%～約12質量%まで、および好ましくは約0.3質量%～約4.5質量%までの量で含む二酸化塩素水溶液に関し、このとき該水溶液のpH値は約2～約4であり、該溶液は緩衝剤を全く含んでいない。特に好ましい実施形態では、該水溶液は二酸化塩素を約0.3～約1質量%の量で含んでいるが、該溶液のpH値は約2～約4であり、該溶液は緩衝剤を全く含んでいない。さらにより好ましいのは、二酸化塩素濃度約0.3超～約0.6質量%の二酸化塩素溶液である。本発明による溶液は、従来の二酸化溶液より著明に高濃度であり、したがって貯蔵安定性である上に取り扱い易いので、特に有益である。

【0074】

本発明は、さらにその二酸化塩素を硫酸水素ラジカルと一緒にラジカル対会合体の形態で含有しており、該溶液が緩衝剤を含んでいない二酸化塩素水溶液に関する。好ましい一実施形態では、本発明による二酸化塩素溶液は、活性化因子、触媒および安定剤から成る群から選択されるまた別の成分を全く含んでいない。

【0075】

これらの二酸化塩素溶液は、高濃度でも上昇した安定性およびそれに結び付いている延長された貯蔵能力ならびに輸送能力の上述した長所を有する。

【0076】

本発明による二酸化塩素溶液は、さらに弱酸性pH値に基づいて耐腐食性であり、さらに従来型二酸化塩素溶液と比較して該溶液中で追加して含有されている硫酸水素ラジカル（上述の平衡式（2）を参照されたい）またはその結果として生じる副生成物に基づく追加の酸化電位からの溶液の保護を示す。

【0077】

本発明による二酸化塩素溶液は、永続的に、少なくとも1年間の貯蔵性もしくは耐久性がある、つまりこの期間内には二酸化塩素の著明な分解を観察することはない。好ましくは、本発明による二酸化塩素溶液は、無期限に貯蔵可能である。本発明による二酸化塩素溶液の貯蔵安定性を高めるために、該二酸化塩素溶液は、好ましくは冷却して、好ましくは0℃超～約25℃、特に好ましくは約2℃～約20℃、極めて特に好ましくは約5℃～約15℃の温度で貯蔵される。

【0078】

さらに、本発明による二酸化塩素溶液は遮光下で貯蔵されるのが有益である。しかし驚くべきことに、水溶液中の二酸化塩素溶液は、気相中よりも紫外線もしくは太陽光線に対して顕著に安定性であるので、好ましい一実施形態によると、該溶液を貯蔵する容器内で該溶液の上方に存在する気相を光線入射から保護すれば十分である。このためには、例えば光線不透過性箔または光線不透過性容器もしくは光線不透過性のバレルを使用することができる。

【0079】

本発明による二酸化塩素水溶液は、該二酸化塩素が加水分解されない、二酸化塩素の真性水溶液である。該溶液の蒸気圧はヘンリーの法則にしたがっている、つまり部分圧の合計が総圧を生じさせる。二酸化塩素の蒸気圧は温度依存性であり、温度が上昇するにつれて増大する。純粋の非水性形にある二酸化塩素は1013mbarでは11℃の沸点を有するが、水中では、二酸化塩素は水と反応せずに極めて高い濃度で溶解性である。周囲温度が上昇するにつれて水溶性は低下し、二酸化塩素は気相内ではより理想気体のように挙動するが、このとき二酸化塩素水溶液の上方にある気相内の二酸化塩素は、周囲温度が沸点に近付くにつれて、またはそれどころかこれを下回ると、より現実的に挙動する。

【0080】

しかし様々な理由から、本発明による二酸化塩素溶液の蒸気圧はできる限り低く保持するのが望ましい。そこで二酸化塩素についての高い蒸気圧は、該溶液から該二酸化塩素の一部が漏出し、これが使用可能な二酸化塩素の濃度を減少させることを導く。これは特にその後、本発明による二酸化塩素溶液のための貯蔵容器が例えば換気される、または開口している場合は、二酸化塩素の有意な消失を導く可能性がある。この方法で、二酸化塩素は該溶液から気相内へ次第に移行し、その後に該容器から漏れ出る可能性がある。それ以上に、気相内の二酸化塩素は紫外線もしくは太陽光線に対して溶解形におけるより安定性が低い。したがって、気相内の二酸化塩素の部分が增加するにつれて分解反応が増加するが、これは本発明による溶液中の二酸化塩素の濃度および純度を減少させる。それ以上に、気相内の二酸化塩素はその爆発傾向に基づいて明らかにより危険であり、それによって

【0081】

そこで本発明による二酸化塩素水溶液をそれらの沸点の11℃より下方で、特に0℃超～11℃、特に好ましくは5℃～11℃で貯蔵するのが有益である。

【0082】

しかし過剰圧の使用も二酸化塩素の蒸気圧の低下に関して有益である。例えば本発明による二酸化塩素溶液は、約0.01～約10bar、場合によっては不活性ガス、例えば窒素または類似の気体下で、好ましくは約0.1～約1barの過剰圧を用いて装填することができ、これによって二酸化塩素の蒸気圧はさらに低下する。さらに沸点より上方の温度における過剰圧は、類似の結果を導く。そこで本発明による溶液は、該溶液が同時に適切な過剰圧で、気相内の二酸化塩素の量を減少させるために装填される限り、40℃までの温度でも貯蔵することができる。

【0083】

そこで本発明によると、二酸化塩素溶液は、本発明によるものであっても従来法によるものであっても、有益にも圧力下の1つの容器内に貯蔵可能であることが証明された。この圧力は、好ましくは0.01～約10bar、好ましくは約0.1～約1barの範囲内にある。

【0084】

本発明による二酸化塩素溶液の特に好ましい実施形態では、該二酸化塩素溶液は、0℃超～約15℃の範囲内の温度において約0.1bar～約1barの同時の加圧下に貯蔵される。

【0085】

本発明のまた別の好ましい実施形態では、該二酸化塩素溶液は、不活性雰囲気下でも貯蔵することができる。

【0086】

適切な容器としては、例えば従来型のプラスチック缶もしくは金属缶、スナップ式フタ付きボトル、バレル、ガラス瓶などが考えられる。材料に関しては、二酸化塩素に対して不活性で挙動し、極めて十分に耐食性である限り、制限は全くない。好ましくは、ガラス、金属もしくはプラスチック、特別にはHDPE、LDPE、PVC、PTFEもしくは混合ポリマー製の容器が使用される。本発明の好ましい一実施形態では、該溶液を混合、

輸送および／または貯蔵するために予定される容器は光線不透過性である。

【0087】

本発明の二酸化塩素溶液を貯蔵するための容器に関しては、同様に気相内および液相内での平衡調節後の二酸化塩素の溶解度の温度依存性比率を記述しているヘンリーの法則も考慮に入れなければならない。特に、純粋に計算上では、例えば本発明による二酸化塩素溶液を部分的に消費した後の低充填状態では、該容器内には液相中より気相中により多くの二酸化塩素が存在する。そこから、通常は二酸化塩素溶液中の作用物質の主な消失が説明される。貯蔵容器内の非気密性は、平衡の永続的な後調節およびそれとともに該作用物質の完全な消失をもたらす。平衡調節の速度は、さらに存在する表面積に合わせて調節されるが、このとき液体から気相内への移行は該溶液の表面積および特に遊離気体容積に左右される。さもなければ密封された容器の表面が、例えば上に乗っている多かれ少なかれ密な浮体によって覆われている場合は、気相内の二酸化塩素の液体への平衡調節の速度は極めて大きく低下する。そこで、本発明による溶液を貯蔵および／または輸送するために予定された容器は、好ましくは浮体を含んでいる。この方法では、該二酸化塩素の蒸気圧が低いままである限り低充填状態において二酸化塩素溶液の表面積を減少させ、残りの充填物を確実に利用可能にすることができる。

10

【0088】

本発明による二酸化塩素溶液のpH値は、一実施形態では約2～約4および好ましくは約2.5～3である。このpH範囲は、本発明による溶液の安定性を考えると特に有益である。これとは対照的に、従来の二酸化塩素溶液は、通常は4超のpH値を示すが、このときこのpH値は適切な緩衝剤系によって達成される。本発明による一実施形態によると、この二酸化塩素溶液は緩衝剤を含んでいない。好ましい一実施形態では、本発明による二酸化塩素溶液は、活性化因子、触媒および安定剤から成る群から選択されるまた別の成分を全く含んでいない。

20

【0089】

本発明による二酸化塩素溶液のまた別の実施形態では、該溶液は二酸化塩素の他に少なくとも1つの別のラジカルを含んでいる。好ましくは、この本発明による二酸化塩素溶液は、上述した方法によって製造される。平衡式(2)から、1当量の亜塩素酸イオンの1当量のペルオキシ二硫酸イオンによる変換によって1当量の二酸化塩素の他に1当量の硫酸水素ラジカルもまた上述したように形成されることが推定されることは明白である。これに相応して、本発明によるとまた別のラジカルは、好ましくは1つの硫酸水素ラジカルまたは硫酸水素ラジカルとの反応によって得られた副生成物である。

30

【0090】

該溶液中に存在するまた別のラジカルに基づくと、本発明による二酸化塩素溶液は、1つのまた別の強酸化剤を含んでおり、そこで追加の酸化作用を示し、それによって自己触媒性分解が抑制または減少する。これに基づき、本発明による二酸化塩素溶液は、従来の二酸化塩素溶液と比較して有益である。

【0091】

本発明は、さらに本発明による二酸化塩素溶液の他に別個の適切な還元剤、例えば別個の亜硫酸塩溶液、二亜硫酸塩溶液、チオ硫酸塩溶液、硫化物溶液または亜硝酸塩溶液を含んでいる。好ましくは、該亜硫酸塩溶液は、亜硫酸ナトリウム溶液である。固体の亜硫酸塩も使用することができる。本発明による二酸化塩素溶液は、十分な量の亜硫酸塩の添加によって単純および確実な方法でより短時間で消失させることができる。本発明の二酸化塩素溶液への亜硫酸ナトリウム水溶液の添加は、水相および気相内に含まれる二酸化塩素を即時に消失させる。本発明によるキットの使用は、該二酸化塩素の輸送、取り扱いならびに破壊を単純化し、本発明による二酸化塩素溶液の安全な取り扱いを可能にする。該消失キットは、この利用に加えて、高濃度の二酸化塩素を備える溶液の使用を可能にし、引き続き規定の無毒化が行われる。該二酸化塩素の消失は、無毒の塩化物だけおよび亜硫酸塩溶液が使用される場合には無毒の硫酸塩だけが形成されるという長所を有する。

40

【0092】

50

本発明は、消毒剤、酸化剤または漂白剤として、および／または脱臭剤としての上述した二酸化塩素水溶液の使用にさらに関する。本発明による二酸化塩素溶液は、このとき例えば空気、大地および水、例えば飲用水、風呂水、汚水、雑用水など、医学において、フィルターまたはバイオフィルムを消毒するためにさらに使用することができる。さらに、本発明による二酸化塩素溶液は、例えば様々な技術的方法、例えば製紙、食料品製造など、廃棄物および汚泥の処理、または洗浄剤中において酸化剤もしくは漂白剤として使用することができる。本発明による二酸化塩素溶液は、さらに例えば悪臭抑制、例えば下水道、工業プロセス家庭などにおいて、固体、懸濁液および洗浄剤中で脱臭剤として使用することもできる。上記に挙げた使用は、最終的の列挙を示すものではない。むしろ本発明による二酸化塩素溶液は、それらの消毒、酸化および脱臭作用が有益であるあらゆる適切な領域において使用することができる。

10

【0093】

本発明による二酸化塩素溶液は、さらにこの溶液からの二酸化塩素を有機溶媒、例えばエーテル、炭化水素などを用いて抽出することによって有機溶媒中へ定量的に移行させるために使用することができる。そこで該二酸化塩素は、また別の適切な有機溶媒へ限定された反応へ利用することができる。そこで水が（例えば、空气中湿度などに基づく腐食のために）障害となるもしくは逆効果となる活動領域において使用することができる。

【0094】

本発明は、二酸化塩素水溶液の飲用水および風呂水を消毒する、または雑用水および下水を消毒するための使用であって、該二酸化塩素溶液が、亜塩素酸塩を提供する工程、ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程ならびに亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を水性系中において1より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合すると二酸化塩素水溶液が形成される工程を含む方法によって得られる使用にさらに関する。

20

【0095】

本発明は、飲用水および風呂水の消毒、雑用水および下水の処理またはバイオフィルムの効果的駆除のための二酸化塩素水溶液の使用であって、該二酸化塩素溶液をラジカル対会合体の形態にある硫酸水素ラジカルと一緒に含む使用にさらに関する。

【0096】

以下では、本発明による二酸化塩素溶液のさらに特に好ましい使用もしくは本発明の方法によって製造された二酸化塩素溶液について説明する。そこで、本発明による二酸化塩素溶液は工業的プロセスにおいて使用することができる。

30

【0097】

典型的に挙げられる技術的方法には、膜装置、例えば医学領域におけるRO装置の非破壊消毒（除菌）；あらゆる種類の材料上の苔の除去；例えば乗り物、船舶、航空機上のサビ除去；製造工程における悪臭抑制；下水の除菌、物理化学的水分離および残留物質再使用による工業的下水処理；下水誘導システムにおける腐食保護；ワニスの表面保護、あらゆる種類のプラスチック、木材、金属セラミック、石材のコーティング；長期作用を備える除菌；表面および空間（気相）の消毒；空気モニタリング；美容的または医学的使用、例えばうがい水、疣治療、ダニ除去、適切な細胞破壊、外的もしくは内的使用または病原菌に対する使用；浄化装置後の下水（AOP）中の残留物質（医薬品、X線造影剤、酸化製品、シアン化物など）の酸化；気体状生成物（ H_2S 、 NO 、 NO_2 ならびに有機物質）の酸化；ならびに低温での殺菌、例えばOP材料が含まれる。本発明による二酸化塩素溶液は、同様に酸化的重金属処理のために使用することもできる。

40

【0098】

さらに本発明の二酸化塩素溶液は、標準消毒の形態または永続的消毒の形態での飲用水の処理のために、例えば給水施設における永続的飲用水消毒のため、送水管内のバイオフィルムを分解するために使用することができる。そこで本二酸化塩素溶液は、飲用水の緊急塩素処理もしくは消毒のために、例えば豪雨の後、汚染侵入後（例えば地下水、地表水もしくは雑用水の飲用水タンクの細菌汚染後および病原菌、例えば炭疽菌、コレラ菌など

50

の除菌のため) または自然災害後に、この方法で消毒された飲用水を提供するため、または不良な質の地表水からも飲用水供給を保持するために使用することができる。最終的に、本二酸化塩素溶液は、建物(例、診療所、病院、高齢者ホーム、管理棟、オフィス棟、住居棟)、水泳プール、乗り物(例、自動車、鉄道、船舶、航空機)において温水および冷水導管、エアコンディショナー、水処理装置、水浄化装置、ボイラー、下水システムまたはプール内のプール用水の消毒のために、この方法で特にレジオネラ菌およびその他の菌ならびにバイオフィルムを除去するため、もしくはバイオフィルムの形成を抑制するために使用することができる。好ましくは、本発明による二酸化塩素溶液は、飲用水導管、エアコンディショナー、水浄化装置、ボイラーまたはプールにおいて標準消毒の形態または永続的消毒の形態においてバイオフィルム、レジオネラ菌もしくはその他の菌を除去するために使用される。

10

【0099】

この領域におけるまた別の適切な使用は、緊急消毒、地下タンクおよびディープタンク、水栓および配管系の消毒、導管破裂後の消毒、再汚染後の緊急消毒、バイオフィルム抑制およびバイオフィルム予防、薬剤を含む残渣の下水処理ならびに多剤耐性菌の除去の代用である。

【0100】

エアコンディショナーおよび冷却塔では、本発明による二酸化塩素溶液は、熱交換器および配管系からバイオフィルムを除去するため、細菌汚染、例えばレジオネラ菌による汚染を除去するため、標準消毒、継続的消毒または間欠的消毒のため、および腐食保護のために使用することができる。

20

【0101】

食料品製造においては、本発明による二酸化塩素溶液は、製造および洗浄水の水再生のため、製造工程における衛生状態を維持するため、輸送用車両の殺菌のため、感染巣の抑制および予防のため、さらに食肉処理分野において、例えば加工、包装または洗浄中の衛生状態を維持するために使用することができる。

【0102】

果実、果物および種子においては本発明による二酸化塩素溶液は、成長期中、収穫中および収穫後の衛生状態を維持するため、加工中の衛生状態を維持するため、安定性を延長するための包装中、種子の貯蔵衛生状態を維持するため、持続性作用を備えて消毒もしくは殺菌のために使用することができる。

30

【0103】

鉄道、航空機または船舶においては、本発明による二酸化塩素溶液は、衛生エリアの衛生を保持するため、エアコンディショナー、悪臭抑制のため、例えばレール領域の標識などからの長期持続的な生態学的植生除去のため、船舶の消毒のため、下水処理のため、中水道水、黄色水(Gelbwasser)もしくは黒色水の処理のため、飲料水(Trimwasser)の除菌のため、および海水からの飲用水入手のために使用することができる。

【0104】

特に、本発明による二酸化塩素溶液は、例えば下水誘導システム、導管内における悪臭除去のために使用することができる。該二酸化塩素溶液は、この下水誘導システムにおいて、持続的に腐敗工程を停止させるので、防食剤としてさらに役立つ。この溶液を用いたバイオフィルム除去は、ワニス、あらゆる種類のコーティング、プラスチック、木材、金属、セラミック、石材に対する表面保護剤として極めて良好に使用することができる。ここで使用される溶液は、長期作用を伴って特に持続性で有効である。この長期作用は、表面からバイオフィルムを完全に除去した結果である。同様に、該溶液は表面および空間(気相)の浄化のため、さらに空気清浄を維持するためにも使用することができる。該二酸化塩素溶液は、膜の持続的洗浄、消毒ならびに殺菌のために使用することができる。安定性ラジカルにより、さらに医学的用途において、例えばうがい水として、疣治療、ダニ除去、適切な細胞崩壊のため、さらに一般には体外の消毒および病原体の破壊のために使用

40

50

することができる。

【0105】

本発明は、上述した二酸化塩素溶液を製造するための装置にさらに関する。本発明による二酸化塩素溶液を製造するためのこの装置は、二酸化塩素溶液を製造するための本発明による方法が大規模工業的にのみ実施できるのではなく、小規模で使用するためにも適合するという考えに基づいている。そこで本発明による方法を実施するために適切な装置は、例えば戸建住宅または集合住宅においても、そこで例えば飲用水および風呂水を消毒するために必要な量の二酸化塩素を連続的に利用するために存在してよい。

【0106】

これらを背景にすると、本発明による二酸化塩素溶液を製造するための本発明による装置（１）は、

- （a）亜塩素酸塩成分（２）のための少なくとも１つの貯蔵容器、
- （b）ペルオキソ二硫酸塩成分（３）のための少なくとも１つの貯蔵容器、
- （c）亜塩素酸塩成分（５）のための供給導管を通して亜塩素酸塩成分（２）のための少なくとも１つの貯蔵容器と接続されている、または接続可能である、およびペルオキソ二硫酸塩成分（６）のための供給導管を通してペルオキソ二硫酸塩成分（３）のための少なくとも１つの貯蔵容器と接続されている、または接続可能である、少なくとも１つの混合容器（４）、
- （d）該二酸化塩素溶液のための少なくとも１つの供給導管（１６）を通して該混合容器（４）と接続されている、または接続可能である該二酸化塩素溶液のための少なくとも１つの貯蔵容器（７）、および
- （e）該二酸化塩素溶液のための該少なくとも１つの貯蔵容器（７）が備え付けられている１つの配量装置（１８）を含んでいる。

【0107】

以下では、本発明による装置を好ましい一実施形態の添付の図面を参照して記載するが、これは本発明による装置の課題、特徴および利点は以下に詳述した説明ならびに添付の図面に基づくにより容易に理解できるからである。図面に示した実施形態は、必然的に存在する必要はないが単に好ましいだけの特徴も含めて描出されていると理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図１】図１は、二酸化塩素溶液を製造するための本発明の好ましい一実施形態を示している。

【0109】

装置１は、亜塩素酸塩成分２のための貯蔵容器を含んでいる。この貯蔵容器２は、該亜塩素酸塩成分を例えば固体形および水溶液として貯蔵することができるように構成されている。本発明による装置の好ましい一実施形態では、該貯蔵容器２は、混合もしくは攪拌装置８を含んでいるので、貯蔵容器２内では、固体亜塩素酸塩の水中への溶解によって水性亜塩素酸塩成分を発生させることができ、この溶解は混合もしくは攪拌装置８によって達成される。また別の好ましい実施形態では、貯蔵容器２は、該貯蔵容器２内の亜塩素酸塩の量もしくは濃度を測定することができるように装備されている１つ以上の測定セル９を含んでいる。これらは、例えば導電度、pH値、酸化還元値のための適切な測定セル、アンペロメトリック測定セル、またはそれらの組み合わせであってよい。

【0110】

装置１は、ペルオキソ二硫酸塩成分３のための貯蔵容器を含んでいる。この貯蔵容器３は、該ペルオキソ二硫酸塩成分を例えば固体形および水溶液として貯蔵することができるように構成されている。本発明による装置の好ましい一実施形態では、該貯蔵容器３は、混合もしくは攪拌装置１０を含んでいるので、貯蔵容器３内では、固体ペルオキソ二硫酸塩を水に溶解させることによって水性ペルオキソ二硫酸塩成分を発生させることができ、この溶解は混合もしくは攪拌装置１０によって達成される。また別の好ましい実施形態で

は、該貯蔵容器 3 は、該貯蔵容器 3 内のペルオキシ二硫酸イオンの量もしくは濃度を測定するために適している 1 つ以上の測定セル 11 を含んでいる。これらは、例えば導電度、pH 値、酸化還元値のための適切な測定セル、アンペロメトリック測定セル、またはそれらの組み合わせであってよい。

【0111】

装置 1 は、亜塩素酸塩成分 5 のための供給導管を通して亜塩素酸塩成分 2 のための少なくとも 1 つの貯蔵容器と接続されている、または接続可能である、およびペルオキシ二硫酸塩成分 6 のための供給導管を通してペルオキシ二硫酸塩成分 3 のための少なくとも 1 つの貯蔵容器と接続されている、または接続可能である 1 つの混合容器 4 をさらに含んでいる。供給導管 5 および 6 は、該亜塩素酸塩もしくはペルオキシ二硫酸塩成分を貯蔵容器 2 および 3 から該混合容器 4 に供給するために装備されている。好ましい一実施形態では、供給導管 5 および 6 には、供給される亜塩素酸塩もしくはペルオキシ二硫酸塩の量を調節する、さらに亜塩素酸塩もしくはペルオキシ二硫酸塩の供給を完全に中断するために配量装置 12 および 13 が装備されている。特に好ましい一実施形態では、該供給導管 5 および 6 には、ペルオキシ二硫酸イオンおよび亜塩素酸イオンが 1 より大きい $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ の比率で混合容器 4 に供給されるように、供給する亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の量を調節することができるよう配量装置 12 および 13 が装備されている。

【0112】

混合容器 4 は、好ましくは、供給された亜塩素酸塩成分およびペルオキシ二硫酸塩成分と一緒に混合するために装備されている混合もしくは攪拌装置 14 を含んでいる。さらに、混合容器 4 は、好ましくは二酸化塩素イオンおよび／または亜塩素酸イオンおよびペルオキシ二硫酸イオンの量もしくは濃度を混合容器 4 内で測定するために装備されている 1 つ以上の測定セル 15 を含んでいる。適切な測定セル 15 によって、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩から二酸化塩素への変換の経過を追跡することが可能である。さらに、該混合容器 4 は、好ましくはこれに水を供給することができるよう装備されている。これは特に、固体形にある 2 つの成分が該混合容器 4 に供給される場合は重要である。

【0113】

さらに、本発明による装置 1 は、二酸化塩素溶液のための 1 つ以上の貯蔵容器 7 を含んでいる。好ましい一実施形態では、本発明による装置 1 は、二酸化塩素溶液のための少なくとも 2 つの貯蔵容器 7a および 7b を含んでいる。少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 は、少なくとも 1 つの供給導管 16 を通して該混合容器 4 と接続されている、または接続可能である。少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 は、本発明による方法によって製造された二酸化塩素溶液をこれが特定の用途のために必要になるまで貯蔵しておくために装備されている。本発明による装置の好ましい一実施形態では、該少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 内の圧力を測定する、ならびに該少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 に圧力を印加するために装備されている圧力調節のための装置 17 が予定されている。これは、二酸化塩素溶液の蒸気圧の低下に関して有益である。特に好ましい一実施形態では、該少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 は、該貯蔵容器 7 内の二酸化塩素溶液の表面を被覆するために装備されている浮体 20 も含んでいる。これは、該貯蔵容器の充填状態が低い場合には、該二酸化塩素溶液の蒸気圧の減少を顧慮すると有益である。

【0114】

さらに、本発明による装置 1 は、該二酸化塩素溶液のための該少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 が備え付けられている 1 つの配量装置 18 を含んでいる。この配量装置 18 は、該少なくとも 1 つの貯蔵容器 7 からの該二酸化塩素溶液の採取を調節するために装備されている。該配量装置 18 は、例えば配量ポンプであってよい。本装置 1 は、二酸化塩素溶液のための少なくとも 2 つの貯蔵装置 7a および 7b を含んでいるので、該配量装置 18 がこれを用いて貯蔵容器 7a または貯蔵容器 7b のどちらかから二酸化塩素溶液を採取することができるよう構成されているのが有益である。さらに、貯蔵容器 7 は、好ましくは二酸化塩素イオンおよび／または亜塩素酸イオンおよびペルオキシ二硫酸イオンの量もしくは

は濃度を貯蔵容器 7 内で測定するために装備されている 1 つ以上の測定セル 19 を含んでいる。それによって、いつでも該二酸化塩素溶液中の二酸化塩素の濃度ならびにその純度を測定することが可能である。

【0115】

本発明による装置は、二酸化塩素溶液を様々な量で製造して用意して保持することが可能である。少なくとも 2 つの異なる貯蔵容器 7 a および 7 b 内での貯蔵はさらに、完成二酸化塩素溶液の継続的な採取を可能にする。そこで、例えば該溶液の貯蔵容器 7 a からの採取中には、貯蔵容器 7 b に再充填して逆にすることができる。

【0116】

好ましい一実施形態では、本発明による装置は、混合容器 4 と貯蔵容器 7 との間に配列されている 1 つの成熟容器をさらに含んでいる。この成熟容器は、有益にも、該混合容器 4 内で合された溶液を取り出し、亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩から二酸化塩素への変換が完了するまでの間収容するよう装備される。特に好ましい一実施形態では、該成熟容器は、圧力調節のための装置を同様に含んでいる。

【0117】

さらに本発明による装置は、好ましくは例えば測定セル 9、11、15 および 19、圧力調節のための装置 17 ならびに配量装置 12 および 13 と接続されている、または接続可能である自動工程制御装置を含んでいる。この自動工程制御装置によって、例えば該製造しなければならない二酸化塩素溶液の量および濃度は供給されなければならない亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の量の制御によって調節することができる。

【0118】

また別の好ましい実施形態では、本発明による装置 1 は、該二酸化塩素溶液の製造ならびに貯蔵が遮光下で実施されるように装備される。これは、例えば容器および供給導管が光線不透過性で装備されることによって実施することができる。しかしさらに、本装置 1 を光線不透過性である 1 つのケースまたは箱の中に配置することも可能である。

【0119】

また別の好ましい実施形態では、本発明による装置 1 は、温度調節可能である。このとき特に好ましいのは、装置 1 が、特に 2 つの出発生成物の混合ならびに完成二酸化塩素溶液の貯蔵が約 0℃～約 25℃で実施可能なように装備されていることである。これは、例えば個々の混合もしくは貯蔵容器を冷却する適切な冷却装置によって実施することができる。しかしさらに、装置 1 の全体をある種類の冷蔵庫内に配置することも可能である。

【0120】

また別の好ましい実施形態では、本発明による装置 1 は、該二酸化塩素溶液を連続運転で連続的に製造するために装備されている。また別の好ましい実施形態では、本発明による装置 1 は、該二酸化塩素溶液をバッチ運転でバッチ式で製造するために装備されている。

【0121】

好ましい一実施形態では、本発明による装置は、戸建住宅または集合住宅において小型設備として使用するために装備される。これは例えば、その場所で飲用水および風呂水を消毒するために必要な量の二酸化塩素を連続的または必要時にバッチ式で利用できるようにするために有益である。また別の好ましい実施形態では、本発明による二酸化塩素溶液を製造するための装置は、それをハウジング内に持ち込めるように輸送可能に装備される。ハウジングは、輸送のために適切なハウジング、例えば金属製またはプラスチック製ハウジングであってよい。好ましくは、該輸送可能な装置は、重量 500 kg 未満、特に好ましくは 100 kg 未満の装置である。この方法では、本発明による装置を輸送し、したがって本発明による方法を該二酸化塩素溶液の使用場所で初めて使用することが可能である。これは、例えば、戸建住宅または集合住宅における小型設備の形態に合ってよい。

【0122】

また別の好ましい実施形態では、本発明による装置は、大規模工業用設備として、例えばタンク設備として使用するために装備される。これは例えば、本発明による二酸化塩素

溶液を大量に製造し、その後場合によっては小さな容器に充填して販売する、もしくは輸送するために有益である。これは、本発明による現場で製造されていない二酸化塩素溶液が利用されるという長所を有する。

【0123】

引き続いて、本発明は同様に、少なくとも1つの二酸化塩素ラジカルならびに硫酸水素ラジカルを含む1つのラジカル対会合体に関する。好ましくは、このラジカル対会合体は、少なくとも1つの水の分子および場合によってはさらにまた別のラジカル種を含んでいる。これらのまた別のラジカル種は、例えば適切なラジカル中間段階、例えば二酸化塩素または硫酸水素ラジカルから形成されている $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ または $\text{ClO}^\cdot$ であってよい。好ましい一実施形態では、本発明によるラジカル対会合体は安定性である、つまり少なくとも1時間にわたって貯蔵安定性である。特に好ましい一実施形態では、1日、さらに好ましくは1年間貯蔵安定性である。また別の好ましい実施形態では、本発明によるラジカル対会合体は、緩衝剤の存在下では存在しない。

10

【実施例】

【0124】

以下では、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0125】

実施例

分析：

本発明による二酸化塩素溶液中の二酸化塩素の濃度は、様々な測定方法によって測定することができる。特別には、二酸化塩素の濃度は、アンペロメトリック、フォトメトリック、ヨードメトリック、二酸化塩素溶液の亜硫酸塩溶液用いた滴定またはイオンクロマトグラフィーによって測定することができる。

20

【0126】

これらの分析方法は、DIN 38408-5に関連してドイツガス水処理協会(DVGW)の作業計画書W 224(2010年2月)、第18頁以降に詳細に記載されている。

【0127】

以下の実施例では、特に二酸化塩素濃度を測定するためのフォトメトリー法ならびにその他の部分、例えば亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオンおよび二酸化塩素を測定するためのイオンクロマトグラフィーが使用された。

30

【0128】

フォトメトリーでは、無制限にランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則が適用される。フォトメトリーを用いた二酸化塩素濃度を測定するためには、360 nmの波長で測定される。モル吸光係数は、 $1100 \pm 50 \text{ [l/mol}^\cdot\text{cm]}$ である。

【0129】

イオンクロマトグラフィーを用いると、該部分、例えば亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオンおよび二酸化塩素は組み合わせて把握される。条件は、先行技術において公知であり、例えばPetra Hubenbecker, Dissertation Bonn, 2010: "Untersuchung zur Entstehung von Desinfektionsnebenprodukten bei der Aufbereitung von Trinkwasser an Bord schwimmender Marineeinheiten unter Anwendungsbedingungen"に記載されている。

40

【0130】

実施例1：60 Lの約0.6%二酸化塩素水溶液の製造

60リットルのタンク内に56,530 gの脱塩水を測り入れる。これとは別に、別個の容器に1,970 gの工業用24.5%亜塩素酸ナトリウムおよび1,500 gのペルオキシ二硫酸ナトリウム(99%)を測り入れる。該過氧化物および亜塩素酸塩を前記タンクからの十分な量の水中に別々に溶解させる。亜塩素酸ナトリウム溶液の添加後、ペルオキシ二硫酸ナトリウム溶液を充填し、12°Cで24~48時間放置する。二酸化塩素の

50

収率は、亜塩素酸ナトリウム投入量に基づき88～98%である。

【0131】

実施例2：各0.2Lずつの約0.6%二酸化塩素水溶液を含む50本のスナップキャップ付きボトルの製造

10Lのバケツに9.65Lの脱塩水を測り入れる。別個に100gの粉末状の80%亜塩素酸ナトリウム（20%の塩化ナトリウムを含有する）および別に250gのペルオキシ二硫酸ナトリウム（99%）を測り入れる。両方の固体物質は該バケツからの十分な量の水を用いて別々に溶解させる。該亜塩素酸ナトリウム溶液をバケツの残りの水の中に入れ、短時間攪拌することで過酸化物と混合する。

【0132】

この完成混合物をボトルの中へ移し詰め、密封して2～3日間5～10℃の冷蔵庫内に貯蔵する。二酸化塩素の収率は、亜塩素酸ナトリウム投入量に基づき85～99%である。

【0133】

実施例3：1Lの0.3%二酸化塩素溶液の製造

500mgの亜塩素酸ナトリウム（80%）を500mLの脱塩水中に溶解させ、497mLの脱塩水中の2,500mgのペルオキシ二硫酸ナトリウムの溶液と混合する。このボトルを密封し、冷蔵庫内で24時間放置する。収率は、亜塩素酸ナトリウム投入量に基づき>85%である。

【0134】

実施例4：1Lの0.6%二酸化塩素溶液の製造

10.00gの亜塩素酸ナトリウム（80%）を100mLの脱塩水中に溶解させる。105.00gのペルオキシ二硫酸ナトリウム（99%）を同様に100mLの脱塩水中に溶解させる。どちらの溶液も685mLの脱塩水中に入れる。このボトルを密封し、冷蔵庫内で3時間放置する。収率は、亜塩素酸ナトリウム投入量に基づき>95%である。

【0135】

実施例5：1Lの0.6%二酸化塩素溶液の製造

10.00gの亜塩素酸ナトリウム（80%）を40mLの脱塩水中に溶解させる。330gのペルオキシ二硫酸ナトリウム（99%）を同様に620mLの脱塩水中に溶解させる。このボトルを密封し、冷蔵庫内で30分間放置する。収率は、亜塩素酸ナトリウム投入量に基づき>98%である。

【0136】

実施例1～5において製造された全ての二酸化塩素溶液は貯蔵安定性である、つまり1年後に二酸化塩素の顕著な分解（>5%）を観察されないことが確認された。さらに、反応混合物中の副生成物が少ないほど該溶液が安定性であることが証明された。

【0137】

ラジカル対会合体としての完成生成物は膜通過性である、およびこのラジカル対会合体は、変化した物理的特性（蒸気圧、溶解度など）を示すことが見いだされた。

【0138】

0.6%二酸化塩素溶液の蒸気圧に対しては、以下の数値が測定された：

10

20

30

40

【表 1】

温度 [°C]	実測ガス濃度 [g/ClO ₂ /m ³]	計算 ClO ₂ 濃度 [mbar]	水蒸気を含む全圧 [mbar]
10	96	33	5
20	114	41	67
30	147	54	140
40	171	65	185
50	209	82	301

10

【0139】

文献（DVGW W224／1986 S. 5）によると、該溶液は100mbar以上のClO₂濃度（＝10容量％、300g ClO₂/m³）では爆発傾向を示すと警告されている。

20

【0140】

これとは対照的に、本発明による溶液が容易に取り扱い可能なこと、および自然分解の傾向もしくは爆発を決して示さないことが見いだされた。本生成物は、50℃という高温でさえ緩徐にしか塩素酸塩と反応せず、80～90℃では急速に反応する。本溶液は、いかなる時も燃焼性ではない。これは4.5質量％までの二酸化塩素濃度を用いて試験した。濃度2.5質量％超の二酸化塩素溶液を製造すると、理想気体法則にしたがって概算で計算可能である反応容器内の圧力上昇が生じる。濃度約4.5質量％超では、二酸化塩素は油性液体として沈殿する。

【0141】

30

0.01～4.5％の二酸化塩素有効成分濃度を含む溶液を燃焼している物体／焚き火と接触させると、これらの物体は自然に4.5％ ClO₂溶液中に溶解する；だがこのとき気相は分解しない。1％未満のClO₂を含む溶液では、気相との反応を感知することができない。

【符号の説明】

【0142】

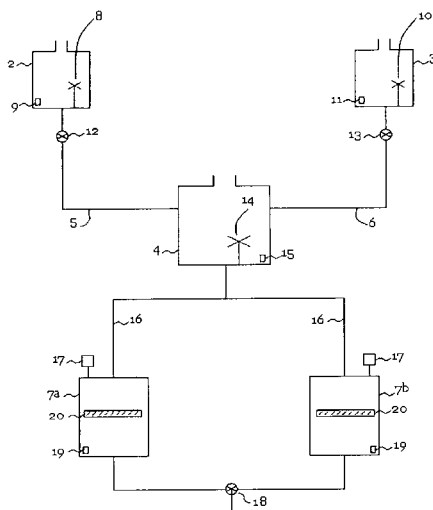
- 1 本発明による二酸化塩素溶液を製造するための装置
- 2 亜塩素酸塩成分のための貯蔵容器
- 3 ペルオキソ二硫酸塩成分のための貯蔵容器
- 4 混合容器
- 5 亜塩素酸塩成分のための供給導管
- 6 ペルオキソ二硫酸塩成分のための供給導管
- 7、7a、7b 二酸化塩素溶液のための貯蔵容器
- 8 混合もしくは攪拌装置
- 9 亜塩素酸イオン成分のための貯蔵容器内の測定セル
- 10 混合もしくは攪拌装置
- 11 ペルオキソ二硫酸イオン成分のための貯蔵容器内の測定セル
- 12 亜塩素酸塩成分のための配量装置
- 13 ペルオキソ二硫酸塩成分のための配量装置
- 14 混合容器内の混合もしくは攪拌装置

40

50

- 1 5 混合容器内の測定セル
- 1 6 二酸化塩素溶液のための少なくとも 1 つの貯蔵容器への供給導管
- 1 7 圧力調節のための装置
- 1 8 配量装置
- 1 9 測定セル
- 2 0 浮体

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成29年3月9日(2017.3.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化塩素を0.3質量%～4.5質量%の量で含有し、追加の触媒及び緩衝剤を含んでいない、貯蔵安定性の二酸化塩素水溶液を製造するための方法であって、以下の

(a) 亜塩素酸塩を提供する工程、

(b) ペルオキシ二硫酸塩を提供する工程、

(c) 水性系内で亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩を1より大きいペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンのモル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ で合して前記二酸化塩素水溶液を形成させる工程を含む、前記方法。

【請求項2】

ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの前記モル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ が2より大きい、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ペルオキシ二硫酸イオン対亜塩素酸イオンの前記モル比 $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ が1～2である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記工程(a)および(b)において亜塩素酸塩およびペルオキシ二硫酸塩が固体形または水溶液形で提供され、前記工程(c)において、前記二酸化塩素水溶液を製造するために

(c1) 2つの成分が固体形で提供される場合は、2つの成分は合される工程の前に水に溶解される、または

(c2) 固体形にある2つの成分が、同時または順番に水性溶媒中に導入される、または

(c3) 2つの成分が水溶液形で提供される場合は、2つの溶液は合される、または

(c4) 2つの成分が水溶液で提供され、同時または順番に水性溶媒中に導入される、請求項1から3までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

ペルオキシ二硫酸塩も亜塩素酸塩も水溶液形で提供され、これによりペルオキシ二硫酸塩水溶液は4～6の範囲内のpH値を有し、亜塩素酸塩水溶液は10～12の範囲内のpHを有する、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

ペルオキシ二硫酸塩および亜塩素酸塩を合する工程は、0℃～25℃の範囲内の温度で実施される、請求項1から5までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

二酸化塩素を0.3質量%～4.5質量%の量で含有し、pH値は2.5～3の範囲内にあり、触媒及び緩衝剤を含んでいない、貯蔵安定性の二酸化塩素水溶液。

フロントページの続き

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ヘルムート ウールマン

ドイツ連邦共和国 ヴッパータール フリードリヒエーバート-シュトラッセ 143 デー
エー

【外国語明細書】

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen stabilen Chlordioxidlösung

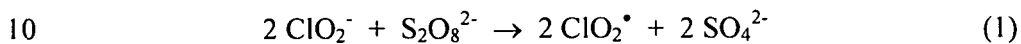
- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer sehr reinen, wässrigen, langzeit- und lagerstabilen, somit transportfähigen Chlordioxidlösung,
- 5 umfassend die Schritte des Bereitstellens von Chlorit, des Bereitstellens von Peroxodisulfat und des Vereinigens von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung, wobei zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung kein zusätzlicher Puffer zugegeben wird. Ferner betrifft die vorliegende
- 10 Erfindung entsprechende Chlordioxidlösungen, die Verwendung dieser Chlordioxidlösungen sowie eine Vorrichtung zur Herstellung der Chlordioxidlösungen.

- Wässrige Lösungen von Chlordioxid (ClO_2) finden aufgrund der hohen Oxidationskraft des Chlordioxids Verwendung zum Bleichen, Desinfizieren und Desodorieren, insbesondere in der Wasseraufbereitungstechnik. Lösungen von Chlordioxid gelten jedoch
- 15 im Allgemeinen als schwer handhabbar, da gasförmiges Chlordioxid aus Lösungen leicht entweicht und dieses in höheren Konzentrationen explosiv ist. Daher werden Chlordioxidlösungen für die vorstehend genannten Anwendungen üblicherweise nicht als fertige Lösungen vertrieben, sondern werden erst bei Bedarf, d.h. vor Ort, frisch hergestellt und angewendet.
- 20 Dabei sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von wässrigen Chlordioxidlösungen bekannt.

- So kann eine wässrige Chlordioxidlösung beispielsweise durch Umsetzung einer Natriumchloritlösung mit einer Salzsäurelösung erzeugt werden (das so genannte Salzsäure-Chlorit-Verfahren). Dieses Verfahren hat unter anderem den Nachteil, dass
- 25 Chlordioxid in einer solchen Lösung nicht stabil ist und innerhalb kurzer Zeit zu Chlorat und Chlorid zerfällt. Daher können auf diese Weise hergestellte Lösungen nicht gelagert werden, sondern müssen direkt verwendet werden.

- Im so genannten Chlor-Chlorit-Verfahren wird eine Natriumchloritlösung entweder mit Chlor oder mit Hypochloriger Säure umgesetzt. Dieses Verfahren hat allerdings den
- 30 Nachteil, dass gasförmiges Chlor und hypochlorige Säure schwer handhabbar sind. Darüber hinaus entsteht bei diesem Verfahren ein beträchtlicher Anteil an Chlorat als unerwünschtes Nebenprodukt, welches die Ausbeute an Chlordioxid und damit die Oxidationskraft der Lösung vermindert.

Als Alternative zu den beiden vorstehenden Verfahren wurde vorgeschlagen, eine Lösung von Chlordioxid durch Oxidation von Chlorit mit Peroxodisulfat herzustellen. Die WO-A-96/33947 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Chlordioxidlösung, wobei eine Lösung von Chlorit mit einem halogenfreien Oxidationsmittel bei einem pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 9,5 bei Raumtemperatur solange umgesetzt wird, bis das Chlorit im Wesentlichen vollständig zu Chlordioxid umgesetzt ist. Vorzugsweise wird als Oxidationsmittel Peroxodisulfat verwendet, wobei in diesem Dokument – ebenso wie im übrigen Stand der Technik – die folgende Summengleichung (1) für die Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat beschrieben ist:



Ausgehend von dieser Summengleichung wird generell angenommen, dass ein Äquivalent Peroxodisulfat zwei Äquivalente Chlorit oxidiert. Folglich wird in der WO-A-96/33947 vorgeschlagen, Peroxodisulfat in einer Menge zu verwenden, die zwischen dem ein- und zweifachen der stöchiometrisch zur Oxidation des Chlorits erforderlichen Menge liegt.

Somit beschreibt die WO-A-96/33947 ein molares Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ im Bereich von 0,5 bis 1,0.

Ein entsprechendes Verfahren ist auch in dem US-Patent 2,323,593 beschrieben, wobei in den Beispielen dieses Patents molare Verhältnisse von Peroxodisulfat zu Chlorit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ von 0,57 bzw. 0,78 beschrieben sind. Weiterhin ist in dem US-Patent 2,323,593 ausgeführt, dass Verhältnisse von Peroxodisulfat zu Chlorit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ von $< 0,5$ nachteilig sind, da diese die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

In der EP-A-1 787 953 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Chlordioxidlösungen durch Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat beschrieben, wobei die Chlordioxidlösungen zur Desinfektion von Haut oder von harten Oberflächen vorgesehen sind. Daher ist der Fokus der EP-A-1 787 953 auf die schnelle Bereitstellung von äußerst verdünnten Chlordioxidlösungen (2 bis 300 ppm) am jeweiligen Einsatzort gerichtet („point of use“ Herstellung). Dazu wird ein molares Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$ von größer als 2 verwendet, wobei die Peroxodisulfatlösung sowie die Chloritlösung gepuffert sind.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, welche die Anwendung dieser Verfahren erschweren.

Insbesondere sind die Lösungen in ihrer Lagerstabilität nur auf kurze Zeit, maximal auf wenige Wochen, begrenzt, so dass eine Anwendung gealterter Lösungen hinsichtlich ihrer

Wirksubstanzen und Zersetzungsprodukte problematisch ist. Zudem ist eine Distribution der fertigen Lösung meist nicht möglich. Deshalb wird üblicherweise eine "point of use" Herstellung empfohlen (vgl. beispielsweise EP-A-1 787 953). Dabei ist die Herstellung der entsprechenden Chlordioxidlösung dem Anwender vorbehalten, der die Chlordioxidlösung durch das Mischen entsprechender Vorlösungen selbst herstellen muss. Dies bedarf aber Sachkunde im Hinblick auf die Bestimmung des Umsetzungsgrades und der Nebenproduktbildung.

Darüber hinaus weisen die im Stand der Technik bekannten Verfahren den Nachteil auf, dass zur geregelten Umsetzung Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur oder alternativ lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Weiterhin sind systematisch schwankende, stark temperaturabhängige Reaktionszeiten und Ausbeuten sowie daraus resultierende unterschiedliche Reinheitsgrade weitere Probleme bei den bisher gängigen Verfahren. Zudem ist meistens eine pH-Wert-Stabilisierung durch verschiedene Puffersysteme sowie die Zugabe von Reaktionsbeschleunigern (Silber- und Kupfersalze, Carosche Säure) notwendig, welche weiter die Reinheit der zu verwendenden Chlordioxidlösung herabsetzen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Chlordioxidlösung bereitzustellen, welche eine hohe Lagerstabilität aufweist und somit nicht notwendigerweise vor Ort hergestellt werden muss, sondern auch als fertige Lösung vertrieben werden kann. Ferner liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung dieser Chlordioxidlösung bereitzustellen, welches auf einfache Art und Weise unter milden Reaktionsbedingungen die Herstellung einer stabilen Chlordioxidlösung ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Chlordioxidlösung bereitgestellt, welches die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellen von Chlorit,
- (b) Bereitstellen von Peroxodisulfat,
- (c) Vereinigen von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung,

wobei zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung kein zusätzlicher Puffer zugegeben wird.

Schritte (a) und (b) können dabei in jeder beliebigen Reihenfolge durchgeführt werden.

- In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Chlorit (ClO_2^-) bereitgestellt. Chlorit
- 5 kann erfindungsgemäß in Form der Chlorigen Säure HClO_2 oder als geeignetes Salz eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Chlorite aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallchloriten, insbesondere Lithiumchlorit, Natriumchlorit und Kaliumchlorit, Erdalkalimetallchloriten, insbesondere Magnesiumchlorit und Calciumchlorit, Ammoniumchloriten, insbesondere Ammoniumchlorit (NH_4ClO_2) und
- 10 Tetraalkylammoniumchloriten, wie Tetramethylammoniumchlorit, Tetraethylammoniumchlorit und Tetrabutylammoniumchlorit, sowie deren Gemischen, ausgewählt. Besonders bevorzugt wird Chlorit aus der Gruppe, bestehend aus Natriumchlorit, Kaliumchlorit und deren Gemische, ausgewählt.

- Chlorit kann entweder als Feststoff oder in Form einer Lösung, insbesondere in Form einer
- 15 wässrigen Lösung, verwendet werden. Vorzugsweise wird Chlorit in möglichst reiner Form eingesetzt, da Verunreinigungen generell die Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid stören können und die Stabilität des erhaltenen Chlordioxids vermindern können. Dennoch kann beispielsweise auch festes Natriumchlorit verwendet werden, welches käuflich erhältlich ist und neben Natriumchlorit bis zu etwa 25 Gew.-%
- 20 Natriumchlorid, vorzugsweise bis zu etwa 20 Gew.-% Natriumchlorid, besonders bevorzugt bis zu etwa 10 Gew.-% Natriumchlorid enthalten kann, da Natriumchlorid weder die Umsetzung zu Chlordioxid stört, noch die Stabilität des Chlordioxids beeinträchtigt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Chlorit in fester Form als Formling, Tablette, Kapsel oder Pellet bereitgestellt.

- 25 In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) bereitgestellt. Peroxodisulfat kann erfindungsgemäß in Form der Peroxodischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder als geeignetes Salz eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Peroxodisulfate aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallperoxodisulfaten, insbesondere Lithiumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat, Erdalkalimetallperoxodisulfaten, insbesondere Magnesiumperoxodisulfat und Calciumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfaten, insbesondere
- 30 Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) und Tetraalkylammoniumperoxodisulfaten, wie Tetramethylammoniumperoxodisulfat, Tetraethylammoniumperoxodisulfat und Tetrabutylammoniumperoxodisulfat, sowie deren Gemischen, ausgewählt. Besonders

bevorzugt wird Peroxodisulfat aus der Gruppe, bestehend aus Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und deren Gemische, ausgewählt.

5 Peroxodisulfat kann entweder als Feststoff oder in Form einer Lösung, insbesondere in Form einer wässrigen Lösung, verwendet werden. Vorzugsweise wird Peroxodisulfat in möglichst reiner Form eingesetzt, da Verunreinigungen die Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid stören können und die Stabilität des erhaltenen Chlordioxids vermindern können. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Peroxodisulfat in fester Form als Formling, Tablette, Kapsel oder Pellet bereitgestellt.

10 Darüber hinaus ist es auch möglich, Chlorit und Peroxodisulfat gemeinsam bereitzustellen, beispielsweise als 2-phasiges binäres Feststoffgemisch oder als Formling, Tablette, Kapsel oder Pellet, in dem/der beide Komponenten getrennt voneinander enthalten sind und sich zeitverzögert lösen.

15 Werden Chlorit und/oder Peroxodisulfat in Form einer Lösung bereitgestellt, so erfolgt dies vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung. Dabei kann jedwedes geeignete Wasser, wie beispielsweise Leitungswasser, als Lösungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch entmineralisiertes oder destilliertes Wasser verwendet. Die wässrigen Lösungen können aber auch noch weitere geeignete Co-Lösungsmittel enthalten, wie beispielsweise halogenierte oder nicht-halogenierte organische Lösungsmittel. In einer 20 bevorzugten Ausführungsform ist das weitere Lösungsmittel ein geeignetes gegenüber der Reaktion inertes, wasserlösliches Lösungsmittel, bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Butanol, und Gemischen davon, ausgewählt. Es ist besonders bevorzugt, ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel zu verwenden. Das weitere Lösungsmittel kann beispielsweise in einer Menge von bis zu 80 Vol.-%, 25 bevorzugt von bis zu 50 Vol.-%, besonders bevorzugt von bis zu 10 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt von bis zu 5 Vol.-% verwendet werden.

Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Vereinigen von Chlorit und Peroxodisulfat in einem wässrigen System unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung. Dieses Vereinigen kann durch alle geeigneten Verfahren erfolgen, welche im Stand der 30 Technik bekannt sind. Vorzugsweise erfolgt das Vereinigen der beiden Komponenten unter Mischen. Das Mischen kann ebenfalls durch alle geeigneten, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann das Mischen im Labormaßstab mit einem Laborrührer erfolgen. Im großtechnischen Maßstab kann beispielsweise die Durchmischung in einem Rührwerksbehälter durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das 35 Vereinigen derart durchgeführt, dass eine homogene Lösung der beiden Komponenten

resultiert, welche im Wesentlichen keine Feststoffe mehr enthält. Das Durchmischen unter Verwendung einer Mischvorrichtung bietet den Vorteil, dass die Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid beschleunigt wird.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Chlorit und Peroxodisulfat in den Schritten (a) und (b) in fester Form oder in Form einer wässrigen Lösung bereitgestellt werden, wobei in Schritt (c)

- (c1) beide Komponenten vor dem Vereinigen in Wasser gelöst werden, wenn beide Komponenten in fester Form bereitgestellt werden, oder
- 10 (c2) beide Komponenten in fester Form gleichzeitig oder nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht werden, oder
- (c3) beide Lösungen vereinigt werden, wenn beide Komponenten in Form wässriger Lösungen bereitgestellt werden, oder
- (c4) beide Komponenten in wässriger Lösung bereitgestellt werden und gleichzeitig oder nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht werden

15 um die wässrige Chlordioxidlösung herzustellen.

Vorzugsweise erfolgt das Vereinigen in Schritt (c1), indem die beiden Komponenten gemeinsam, gleichzeitig oder nacheinander, in Wasser gelöst werden, wenn beide Komponenten in fester Form bereitgestellt werden. Werden Chlorit und Peroxodisulfat beispielsweise als binäres Feststoffgemisch oder als Formling bereitgestellt, so kann dieses

20 Feststoffgemisch oder dieser Formling einfach in Wasser gelöst werden und sodann die beiden so erhaltenen Lösungen im erfindungsgemäßen molaren Verhältnis im Wesentlichen gleichzeitig oder auch nacheinander vereinigt werden.

In Schritt (c2) werden die beiden Komponenten vorzugsweise in fester Form nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht. Insbesondere ist es bevorzugt, in diesem Fall

25 zunächst Peroxodisulfat in wässriger Lösung vorzulegen und sodann Chlorit, sei es in fester Form oder in wässriger Lösung zuzugeben.

In Schritt (c3) werden bevorzugt beide Lösungen im erfindungsgemäßen molaren Verhältnis gleichzeitig vereinigt. Es ist jedoch auch möglich, zunächst die wässrige Lösung mit Peroxodisulfat vorzulegen und sodann die Chloritlösung zuzugeben.

In Schritt (c4) werden die beiden Komponenten vorzugsweise in wässriger Lösung bereitgestellt und nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht. In diesem Fall ist die Reihenfolge der Zugabe unerheblich und es kann entweder zunächst die wässrige Peroxodisulfatlösung oder die Chloritlösung vorgelegt werden und die jeweils andere

5 Lösung anschließend zugegeben werden.

Das bevorzugte Verfahren ist dabei das Verfahren gemäß (c3), wobei beide Komponenten zunächst getrennt in einem wässrigen Lösungsmittel gelöst und anschließend die beiden Lösungen vereinigt und gemischt werden.

Es ist insbesondere bevorzugt, ein wässriges Lösungsmittel, besonders bevorzugt

10 entmineralisiertes oder destilliertes Wasser, in der gewünschten Menge vorzulegen und sodann davon die gewünschten Mengen zur Herstellung der wässrigen Lösungen der beiden Bestandteile abzutrennen, die Lösungen herzustellen und wieder dem wässrigen Lösungsmittel zuzugeben.

In allen Fällen (c1) bis (c4) können die wässrigen Lösungen Chlorit in jedweder geeigneter

15 Konzentration bis hin zur Sättigungskonzentration des entsprechenden Chloritsalzes enthalten. Dabei stellt die jeweilige Sättigungskonzentration keinen festen Wert dar, sondern hängt beispielsweise von der verwendeten Temperatur und der Natur des konkreten Chloritsalzes ab. Natriumchlorit weist beispielsweise eine Sättigungskonzentration von etwa 64.5 Gew.-% bei 20°C auf. Es ist aber bevorzugt, die

20 Konzentration der wässrigen Lösungen an Chlorit auf nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% einzustellen. Die Konzentration an Peroxodisulfat in der wässrigen Lösung kann bis zu deren Sättigungskonzentration liegen. Dabei stellt die jeweilige Sättigungskonzentration keinen festen Wert dar, sondern hängt beispielsweise von der verwendeten Temperatur und

25 der Natur des konkreten Peroxodisulfatsalzes ab. Natriumperoxodisulfat weist beispielsweise eine Sättigungskonzentration von etwa 54,5 Gew.-% bei 20°C auf.

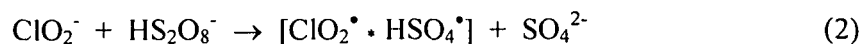
Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung verwendete Wasser kann jedwedes geeignete Wasser, wie beispielsweise Leitungswasser, sein. Vorzugsweise wird jedoch entmineralisiertes oder destilliertes Wasser verwendet, da die Lösung auf diese

30 Weise weniger Fremdstoffe enthält, was hinsichtlich einer besseren Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid und einer erhöhten Stabilität des auf diese Weise erhaltenen Chlordioxids vorteilhaft ist. Darüber hinaus kann auch eines der vorstehend beschriebenen Co-Lösungsmittel in den vorstehend beschriebenen bevorzugten Mengen verwendet werden.

Nach dem Vereinigen von Chlorit und Peroxodisulfat wird Chlordioxid gebildet. Da diese Umsetzung in einem wässrigen System durchgeführt wird, liegt das gebildete Chlordioxid in der Form einer wässrigen Lösung vor.

5 Anschließend an die Herstellung von Chlordioxid in wässrigere Lösung ist es auch möglich, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel zuzugeben, wie organische Lösungsmittel, insbesondere Dichlormethan, Chloroform und/oder Tetrachlormethan, und Chlordioxid in die organische Phase zu überführen. Dadurch werden stabile Lösungen von Chlordioxid in organischen Lösungsmitteln erhalten.

10 Es hat sich überraschend herausgestellt, dass bei dieser Umsetzung entgegen der zuvor beschriebenen Summengleichung (1) beim Einhalten der erfindungsgemäßen molaren Verhältnisse von Peroxodisulfat zu Chlorit von größer als 1 ein Äquivalent Peroxodisulfat mit einem Äquivalent Chlorit unter Bildung einer stabilen Lösung an Chlordioxid reagiert. Es wird angenommen, ohne an eine Theorie gebunden zu sein, dass bei dieser Reaktion ein Hydrogensulfatradikal gebildet wird, welches eine stabilisierende Wirkung auf das
15 gebildete Chlordioxid ausübt. Diese Reaktion wird durch die nachfolgende Summengleichung (2) dargestellt:



Dabei wird HS_2O_8^- autokatalytisch aus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ gebildet. Bei der Umsetzung von einem Äquivalent Chlorit mit einem Äquivalent Peroxodisulfat wird folglich neben einem
20 Chlordioxidradikal $\text{ClO}_2^\bullet$ auch ein Hydrogensulfatradikal $\text{HSO}_4^\bullet$ gebildet. Diese beiden Radikale stabilisieren sich gegenseitig assoziativ, dargestellt durch das Radikalpaar $[\text{ClO}_2^\bullet + \text{HSO}_4^\bullet]$. Diese Darstellung ist nur exemplarisch. Es ist ebenfalls denkbar, dass ein solches Radikalpaar ein Assoziat mit Wasser der Form $[\text{ClO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^\bullet]$ bildet. Das Hydrogensulfatradikal selbst wurde bisher als nicht stabil erachtet.

25 Es wird weiterhin angenommen, ohne an eine Theorie gebunden zu sein, dass die Stabilisierung des Radikalkomplexes $[\text{ClO}_2^\bullet + \text{HSO}_4^\bullet]$ durch folgende Beobachtungen untermauert werden kann:

1) Die Chlordioxidlösung weist aufgrund des Protons des Hydrogensulfatradikals einen sauren pH-Wert auf (vorzugsweise im pH-Bereich von 2,5 bis 3). Dadurch
30 befindet sich jedes Chlordioxidradikal im schwach sauren Milieu und es wird angenommen, dass dies zur Stabilisierung des Chlordioxidradikals beiträgt.

- 2) Durch die Assoziation mit dem Hydrogensulfatradikal könnte eine Verstärkung der Hydratbildung erfolgen, was die Wasserlöslichkeit erhöhen würde. Außerdem könnte durch die Assoziation der Dampfdruck des Radikals reduziert werden.
- 3) Durch die Assoziation wird möglicherweise auch die Rückbildungstendenz des Chlordioxidradikals zum Chlorit verringert.
- 4) Es wird angenommen, dass es aufgrund des ungeladenen Charakters beider Radikale in dem Assoziat keine Auswirkung in Bezug auf dessen Mobilität bzw. Permeabilität durch ansonsten salzundurchlässige Membrane wie Umkehrosmosemembrane (RO), Nanofiltrationsmembrane, etc. gibt.
- 5) Ferner wird angenommen, dass das Hydrogensulfatradikal die Möglichkeit hat, mit Wasser zu Hydrogenmonopersulfat oder zu Hydrogensulfat bzw. Sulfat zu reagieren. In dieser Umsetzung reagiert Chlordioxid unter Bildung von Chlorit oder Chlorat. Somit führt die Zersetzung des Radikalkomplexes $[\text{ClO}_2^\bullet \cdot \text{HSO}_4^\bullet]$ in ungefährlicher Weise zu Zersetzungsprodukten. Bei Oxidationsreaktionen reagiert der Radikalkomplex unter Bildung der nicht umweltrelevanten Anionen Chlorid und Sulfat. Im Gegensatz dazu neigen herkömmliche, d.h. nicht stabilisierte Chlordioxidlösungen bei Zersetzung zu einer Explosionsneigung aufgrund der Bildung von Chlor und Sauerstoff.
- 6) Die Chlordioxidradikal-Konzentration ist die bestimmende Größe für die Radikalpaarbildung.

Die Bildung des vorstehend beschriebenen Radikalpaar-Assoziats wird durch experimentelle Untersuchungen belegt, die zeigen, dass dieses Radikalpaar-Assoziat als Ganzes destilliert wird und somit in die Gasphase gehen kann und auch membrangängig ist. Außerdem besitzt das Radikalpaar-Assoziat $[\text{ClO}_2^\bullet \cdot \text{HSO}_4^\bullet]$ im Vergleich zum Chlordioxidradikal veränderte physikalische Eigenschaften, wie z.B. einen veränderten Dampfdruck und eine veränderte Löslichkeit. Das Oxidationspotential des Hydrogensulfatradikals steht vollumfänglich als Oxidationspotential mit einem weiteren Elektronenäquivalent zur Verfügung und es gibt somit keinen Verlust an Oxidationspotential. Dies wurde mittels Photometrie und Titration belegt. In Summe stehen sechs Elektronenäquivalente zur Verfügung, fünf für die Reduktion von Chlordioxid zu Chlorid sowie eines für die Reduktion des Hydrogensulfatradikals zu Sulfat. Untersuchungen haben gezeigt, dass in Wasser zunächst das Chlordioxidradikal abreagiert, erst anschließend das Hydrogensulfatradikal.

In Hinblick auf die vorstehenden Erkenntnisse ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass im Vergleich zu den im Stand der Technik bekannten Verfahren von einer anderen Stöchiometrie für die Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid ausgegangen wird.

- 5 Daher werden in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens Chlorit und Peroxodisulfat in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 eingesetzt. Es wird also ein Äquivalent Chlorit mit einem molaren Überschuss an Peroxodisulfat umgesetzt, während bei den herkömmlichen Verfahren üblicherweise für ein Äquivalent Chlorit nur etwa 0,5 Äquivalente Peroxodisulfat verwendet wurden.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Ausgangsstoffe in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit zwischen 1 und 2 ($1 < [S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-] < 2$) verwendet. Dabei wird Peroxodisulfat lediglich in einem leichten Überschuss in Bezug auf Chlorit eingesetzt, was dazu führt, dass bei vollständiger Umsetzung des Chlorits weniger als ein Äquivalent nicht-umgesetztes Peroxodisulfat (in
- 15 Bezug auf das gebildete Chlordioxid) in der Chlordioxidlösung verbleibt. Da die Stabilität des Chlordioxids in der Lösung durch die Anwesenheit weiterer Komponenten generell vermindert wird (wenn auch durch Peroxodisulfat nur in geringem Maße), wird durch das vorstehend beschriebene molare Verhältnis zwischen 1 und 2 eine Chlordioxidlösung erhalten, welche eine erhöhte Stabilität aufweist.
- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Ausgangsstoffe in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit von größer als 2, besonders bevorzugt von größer als 4, noch mehr bevorzugt von größer als 10 verwendet. Es ist ferner möglich, ein Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit von bis zu etwa 100 zu verwenden. In dieser Ausführungsform wird Peroxodisulfat in einem größeren
- 25 Überschuss in Bezug auf Chlorit eingesetzt, um so eine schnellere bzw. vollständige Umsetzung des eingesetzten Chlorits zu Chlordioxid zu erreichen.

- Durch das Einhalten des erfindungsgemäßen molaren Verhältnisses läuft die Reaktion beschleunigt und nahezu quantitativ ab. Insbesondere bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Ausbeute von mehr als etwa 80%, insbesondere mehr
- 30 als etwa 90%, besonders bevorzugt mehr als 95% bezogen auf die Menge an eingesetztem Chlorit erreicht. Bei den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen werden auch keine Nebenreaktionen beobachtet.

Weiterhin wurde festgestellt, dass es für eine effektive Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid nicht notwendig ist, die Reaktionslösung durch Zugabe

eines Puffers auf einen bestimmten pH-Wert einzustellen. Vielmehr wurde gefunden, dass durch die Zugabe des Puffers weitere Fremdstoffe in die wässrige Lösung eingetragen werden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit zu Chlordioxid und die Stabilität des Chlordioxids in der Lösung herabsetzen. Dementsprechend wird erfindungsgemäß zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung kein Puffer zugegeben. Es wird also bei der Herstellung kein zusätzlicher Puffer zugegeben. Dies bedeutet aber nicht, dass die erhaltene Lösung keinen Puffer enthält. So kann sich beispielsweise während der Reaktion ein Hydrogensulfat/Sulfat-Puffer aus dem während der Umsetzung gebildeten Sulfat bilden.

- 10 Ein üblich angewendeter Puffer zur Stabilisierung von Chlordioxid ist ein Stoffgemisch aus wenigstens einer schwachen Säure und deren konjugierter Base. Als schwache Säuren im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Säuren angesehen, die einen pK_a Wert im Bereich von etwa -2 bis etwa 12 in Wasser haben. Durch Zugabe eines Puffers wird der pH-Wert einer wässrigen Lösung innerhalb eines pH-Bereichs im Wesentlichen konstant gehalten. Somit hat jedes Puffersystem einen pH-Bereich, innerhalb dessen sich der pH-Wert bei Zugabe einer starken Säure nicht wesentlich ändert. Starke Säuren sind diejenigen Säuren, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vorliegen.

- Insbesondere wird erfindungsgemäß kein Puffer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Acetatpuffer, einem Phosphatpuffer, einem Boratpuffer, einem Citratpuffer und einem Carbonatpuffer, verwendet. Insbesondere wird erfindungsgemäß kein Hydrogencarbonat oder Carbonat verwendet.

- Insbesondere bevorzugt wird einer in Schritt (a) bereitgestellten wässrigen Chloritlösung kein Puffer zugegeben, der die Lösung in einem pH-Bereich von 9 bis 12 puffert. Auch wird bevorzugt einer in Schritt (b) bereitgestellten wässrigen Peroxodisulfatlösung kein Puffer zugegeben, der die Lösung in einem pH-Bereich von 3 bis 9 puffert.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Chlordioxidlösung hergestellt, indem eine Lösung von Chlorit mit einer Lösung von Peroxodisulfat vereinigt wird. Vorzugsweise wird dabei die Peroxodisulfatlösung derart konzentriert verwendet, dass diese einen pH-Wert im Bereich von etwa 4 bis etwa 8 aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der pH-Wert der Peroxodisulfatlösung etwa 4 bis etwa 6, in einer anderen bevorzugten Ausführungsform beträgt der pH-Wert etwa 6 bis etwa 8. Weiterhin wird die Chloritlösung vorzugsweise derart konzentriert verwendet, dass diese einen pH-Wert im Bereich von etwa 10 bis etwa 12 aufweist. Besonders bevorzugt weist die Peroxodisulfatlösung einen pH-Wert von etwa 5 und die Chloritlösung einen pH-Wert von etwa 11 auf.

Werden die vorstehend beschriebenen wässrigen Lösungen von Chlorit und Peroxodisulfat miteinander vereinigt, so stellt sich der pH-Wert der Lösung während der Reaktion von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid vorzugsweise auf einen Wert von etwa 2 bis etwa 4 ein, d.h. der pH-Wert der wässrigen Lösung stabilisiert sich mit zunehmender Vervollständigung der Reaktion von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid auf den Bereich von etwa 2 bis etwa 4. Besonders bevorzugt ist es, wenn sich der pH-Wert auf einen Bereich von etwa 2,5 bis etwa 3 einstellt. Noch mehr bevorzugt werden Chlorit und Peroxodisulfat in einer solchen Menge und Konzentration verwendet, dass sich der pH-Wert der vereinigten Lösung während der Reaktion auf einen Wert von etwa 2,5 stabilisiert.

Den erhaltenen Chlordioxidlösungen kann nach deren Herstellung ein Puffer zugegeben werden, vorzugsweise ein Puffer, der in einem pH-Bereich von etwa 2 bis 4 puffert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei jedweder geeigneten Temperatur durchgeführt werden. Es ist aber vorteilhaft, wenn die Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen im Bereich etwa 0°C bis etwa 25°C durchgeführt wird. Im Gegensatz dazu sind bei den herkömmlichen Verfahren im Allgemeinen höhere Temperaturen oberhalb von 25°C notwendig, um eine beschleunigte Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid zu erreichen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Vereinigen von Peroxodisulfat und Chlorit bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0°C bis etwa 25°C durchgeführt, besonders bevorzugt in einem Bereich von etwa 2°C bis etwa 20°C. Ganz besonders bevorzugt wird der Schritt (c) des Vereinigens bei einer Temperatur im Bereich von etwa 5°C bis etwa 15°C durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass bei höheren Temperaturen (also von größer als etwa 25°C Nebenreaktionen) auftreten, die zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Die Bildung von Nebenprodukten ist nachteilig, da diese die Stabilität der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung vermindern.

Dabei ist es weiterhin vorteilhaft, dass dieser Temperaturbereich nicht nur während des Vereinigens der Chloritkomponente mit der Peroxodisulfatkomponente eingehalten wird, sondern solange, bis die Umsetzung von Chlorit mit Peroxodisulfat zu Chlordioxid im Wesentlichen vervollständigt ist. Dazu werden vorzugsweise die verwendeten wässrigen Lösungen vor dem Vereinigen auf die entsprechende Temperatur gebracht und anschließend so lange in diesem Temperaturbereich gehalten, bis die Umsetzung zu Chlordioxid im Wesentlichen vervollständigt ist. Neben der Temperierung der verwendeten Lösungen ist es darüber hinaus noch vorteilhaft, die Umgebung während des Vereinigens und bis zur Vervollständigung der Reaktion auf die vorstehend beschriebenen bevorzugten Bereiche zu temperieren. Dies kann beispielsweise in einem Kühlschrank,

Kühlhaus oder Kühlbehälter erfolgen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden eine Chloritlösung und eine Peroxodisulfatlösung unter Kühlung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 5°C bis etwa 15°C vereinigt und dann in diesem Temperaturbereich bis zur vollständigen

5 Umsetzung zu Chlordioxid reagieren gelassen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Chlordioxidlösung auch nach Vervollständigung der Umsetzung in diesem Temperaturbereich gehalten bzw. gelagert. Reines Chlordioxid hat einen Siedepunkt von 11°C bei 1013 mbar. Vorzugsweise wird daher die durch das

10 erfindungsgemäße Verfahren erhaltene wässrige Chlordioxidlösung unterhalb von etwa 11°C gelagert, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0°C bis etwa 11°C.

Wird das Vereinigen von Chlorit und Peroxodisulfat in dem bevorzugten Temperaturbereich von etwa 0°C bis etwa 25°C, bevorzugter größer als 0°C bis etwa 11°C, durchgeführt, so kann das Auftreten von Nebenreaktionen und damit von

15 unerwünschten Nebenprodukten, wie Chlor, Hypochlorit und Chlorat, während der Bildung von Chlordioxid im Wesentlichen vermieden werden. Daher enthält die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Chlordioxidlösung weniger Fremdstoffe, was die Stabilität der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung weiter erhöht.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Lichtausschluss durchgeführt.

20 So wurde gefunden, dass in Gegenwart von UV-Strahlung bzw. Sonnenlicht die Bildung von Nebenprodukten möglich ist. Die Bildung von Nebenprodukten ist nachteilig, da gefunden wurde, dass Nebenprodukte bzw. Fremdstoffe die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung destabilisieren. Je weniger Nebenprodukte sich im Reaktionsgemisch befinden, desto langzeitstabiler ist die erhaltene Lösung.

25 Durch das Vereinigen von Chlorit und Peroxodisulfat in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt es zur Reaktion zwischen diesen beiden Komponenten, wobei Chlordioxid gebildet wird (vgl. die vorstehende Summengleichung (2)). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, innerhalb von etwa 72 Stunden einen nahezu quantitativen Umsatz (d.h. einen Umsatz von größer als 95%) von Chlorit zu Chlordioxid

30 zu erzielen. Vorzugsweise erhält man einen nahezu quantitativen Umsatz bereits nach 48 Stunden, besonders bevorzugt bereits nach 24 Stunden. Insbesondere für 0,3- bis 0,6 Gew.-%ige Lösungen erhält man einen nahezu quantitativen Umsatz bereits nach 48 Stunden, bevorzugt bereits nach 24 Stunden. Für höher konzentrierte Lösungen (beispielsweise für Konzentrationen von 1 Gew.-% oder mehr) kann die Reaktionszeit bis zum Erreichen eines

35 quantitativen Umsatzes auf wenige Minuten reduziert werden, vorzugsweise auf 30

Minuten oder weniger, besonders bevorzugt auf 15 Minuten oder weniger. Bei konstanter Temperatur and konstantem Peroxodisulfat-Chlorit-Verhältnis ist die Umsetzung umso schneller, je höher die Konzentration an Chlorit ist. Bei konstanter Konzentration von Chlorit und Peroxodisulfat erfolgt die Umsetzung umso schneller, je höher die Temperatur ist. Schließlich führt eine Erhöhung des Verhältnisses von Peroxodisulfat zu Chlorit bei konstanter Temperatur ebenfalls zu einer schnelleren Umsetzung.

Im Gegensatz dazu wurden im Stand der Technik (vgl. beispielsweise WO-A-96/33947) für die Herstellung höher konzentrierter Chlordioxidlösungen Reaktionszeiten bis zur quantitativen Umsetzung von etwa 12 Tagen beschrieben.

- 10 Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Verfahren nach Schritt (c) den weiteren Schritt des Reagierenlassens von Chlorit mit Peroxodisulfat, bis Chlorit im Wesentlichen vollständig (d.h. mehr als 95% des eingesetzten Chlorits) zu Chlordioxid umgesetzt wurde. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Verfahren nach dem Schritt (c) den weiteren Schritt des Reagierenlassens von Chlorit mit
- 15 Peroxodisulfat für eine Dauer von mindestens 12 Stunden, vorzugsweise für eine Dauer von mindestens 24 Stunden, noch mehr bevorzugt für eine Dauer für mindestens 36 Stunden. In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Verfahren nach dem Schritt (c) den weiteren Schritt des Reagierenlassens von Chlorit mit Peroxodisulfat für eine Dauer von 12 bis 48 Stunden und
- 20 vorzugsweise für eine Dauer von 24 bis 36 Stunden.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Chlordioxidlösungen mit jedweder gewünschten bzw. geeigneten Konzentration hergestellt werden. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bis zu etwa 2 Gew.-%ige, bevorzugt etwa 1% Gew.-ige wässrige Lösungen von Chlordioxid hergestellt. Höher konzentrierte Lösungen von
- 25 Chlordioxid sind aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Chlordioxid in Wasser zwar schwieriger zu erreichen, können aber dennoch realisiert werden. Bei Verwendung von höheren Konzentrationen an Chlorit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen, insbesondere bei Verwendung von Chloritkonzentrationen im Bereich der Sättigungslöslichkeit des entsprechenden Chloritsalzes, können wässrige
- 30 Chlordioxidlösungen mit einer Konzentration von bis zu etwa 4,5 Gew.-% hergestellt werden. Der Wert von ca. 4,5 Gew.-% stellt dabei die praktisch ermittelte Sättigungsgrenze von Chlordioxid in Wasser bei 5°C und Normaldruck dar. Unter erhöhtem Druck sind selbst freie Chlordioxidphasen in Wasser erzeugbar. Derartige Gemische enthalten typischerweise mehr als etwa 4,5 bis etwa 12 Gew.-% Chlordioxid, bezogen auf die
- 35 Gesamtmenge an Chlordioxid und Wasser. Die Löslichkeit von Chlordioxid in Wasser wird nämlich entscheidend von im Wasser gelösten Fremdstoffen beeinflusst, welche die

Löslichkeit des Chlordioxids herabsetzen. Dies bedeutet, dass die Löslichkeit von Chlordioxid in Wasser umso höher ist, je weniger Fremdstoffe in der Lösung enthalten sind. Da mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Chlordioxidlösungen mit einem geringeren Fremdstoffanteil erhalten werden, ist auch die Löslichkeit von Chlordioxid in den erfindungsgemäßen Lösungen höher als in herkömmlichen Chlordioxidlösungen.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen selbst bei vergleichsweise hohen Konzentrationen von bis zu etwa 12 Gew.-%, und vorzugsweise von bis zu etwa 2 Gew.-% an Chlordioxid gut handhabbar und zeigen keine Neigung zur Explosion durch Spontanzersetzung. Aus Sicherheitsgründen werden aber vorsorglich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Chlordioxidlösungen mit einer Konzentration von bis zu etwa 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu etwa 1 Gew.-%, und insbesondere etwa 0,6 Gew.-% an Chlordioxid hergestellt. Im Gegensatz dazu ist im Stand der Technik beschrieben, dass Lösungen von Chlordioxid umso stabiler sind, je verdünnter sie vorliegen. Daher werden im Stand der Technik zumeist Konzentrationen von nicht mehr als 0,3 Gew.-% beschrieben. Es ist aber mit dem erfindungsgemäßen Verfahren selbstverständlich auch möglich, schwächer konzentrierte Lösungen von Chlordioxid herzustellen, falls dies gewünscht ist. Dies kann beispielsweise auch erfolgen, indem zunächst höher konzentrierte Lösungen von Chlordioxid mit Konzentrationen vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, und diese dann auf die gewünschten niedrigeren Konzentrationen, beispielsweise im Bereich von etwa 0,003 bis etwa 1 Gew.-%, verdünnt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden daher vorzugsweise Lösungen mit einer Konzentration an Chlordioxid im Bereich von etwa 0,003 Gew.-% bis etwa 4,5 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von etwa 0,03 Gew.-% bis etwa 2,5 Gew.-%, noch bevorzugter im Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von mehr als etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 0,6 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 0,6 Gew.-% hergestellt. Entsprechende Lösungen mit einer Konzentration an Chlordioxid von mehr als etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 0,6 Gew.-% sind insbesondere vorteilhaft, da diese deutlich konzentrierter als herkömmliche Chlordioxidlösungen sind und dennoch lagerstabil sowie gut handhabbar sind. Die geeignete Konzentration hängt dabei im Wesentlichen von der vorgesehenen Verwendung ab und kann von einem Fachmann entsprechend gewählt werden. Weniger konzentrierte Lösungen können – wie vorstehend bereits beschrieben – auch ohne Weiteres aus höher konzentrierten Chlordioxidlösungen durch entsprechende Verdünnung erhalten werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Chlordioxid entweder kontinuierlich im Durchflussbetrieb oder aber chargenweise im Batch-Betrieb hergestellt werden. Wird das erfindungsgemäße Verfahren im Durchflussbetrieb durchgeführt, so ist es besonders vorteilhaft, Chlorit sowie Peroxodisulfat in Form wässriger Lösungen bereitzustellen.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die nach dem Vereinigen in Schritt (c) erhaltene Lösung in einen Behälter gefüllt, in welchem die Lösung gelagert und/oder transportiert werden kann. Wenn die Lösung in den Behälter gefüllt wird, muss die Umsetzung zu Chlordioxid noch nicht abgeschlossen sein. Es ist nämlich ebenfalls möglich, dass die Vervollständigung der Reaktion von Chlorit und
- 10 Peroxodisulfat zu Chlordioxid erst erfolgt, nachdem die Lösung in den zur Lagerung oder zum Transport der Lösung vorgesehenen Behälter umgefüllt wurde. Daher kann der Schritt des Abfüllens vor oder nach dem optionalen weiteren Schritt des Reagierenlassens von Chlorit mit Peroxodisulfat erfolgen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Vereinigen in Schritt (c) bereits in dem zur Lagerung oder zum Transport der Lösung
- 15 vorgesehenen Behälter. Diese Variante ist besonders vorteilhaft, da es dabei nicht notwendig ist, die fertige Chlordioxidlösung nochmals umzufüllen. Geeignete Behälter werden nachstehend beschrieben.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Chlordioxidlösung und die daraus erhältlichen Chlordioxidlösungen weisen im Vergleich zum Stand der Technik zahlreiche
- 20 Vorteile auf. So ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung einer Chlordioxidlösung unter äußerst milden Reaktionsbedingungen (insbesondere bei einer niedrigen Temperatur) unter Verwendung von nur zwei Komponenten. Weiterhin bedarf es nur eines geringen apparativen Aufwandes, da beispielsweise keine Erwärmung des Reaktionsgemisches notwendig ist. Ferner kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in
- 25 vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten eine nahezu quantitative Umsetzung der Chlorkomponente erreicht werden, ohne dass ein Aktivator oder Katalysator (meist Schwermetallsalze) zugesetzt oder ein definiertes Puffersystem verwendet werden muss.

- Aufgrund der einfachen und vollständigen Umsetzung enthält die resultierende Lösung kaum weitere Komponenten bzw. Fremdstoffe (wie beispielsweise nicht-umgesetzte
- 30 Ausgangsstoffe, unerwünschte Nebenprodukte, Puffer, Aktivatoren oder Katalysatoren), sondern fast ausschließlich Chlordioxid. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass dieses Fehlen von Fremdstoffen in der Chlordioxidlösung die Stabilität der Chlordioxidlösung signifikant verbessert. So wurde festgestellt, dass die Stabilität der Chlordioxidlösung umso höher und die Zersetzungsneigung der Chlordioxidlösung umso
- 35 niedriger ist, je höher die Reinheit der Chlordioxidlösung ist. Daraus ergibt sich, dass eine erhöhte Stabilität einer Chlordioxidlösung erreicht wird, wenn das Chlordioxid mit einem

möglichst geringen Einsatz von Chemikalien hergestellt wird, was durch das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht wird. Es wurde gefunden, dass Zusätze offenbar zur Destabilisierung der Lösung führen.

In der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung sind aufgrund der äußerst selektiven
5 Umsetzung, wenn überhaupt, nur geringe Mengen an Hypochlorit, Chlor und Chlorat als Fremdstoffe vorhanden. Daher ist die Gefahr der Zersetzung des Chlordioxids durch etwaige Redox-Reaktionen mit diesen Komponenten erheblich vermindert. Aufgrund dessen ist die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung dauerhaft, insbesondere für mindestens ein Jahr, lagerfähig, ohne dass eine nennenswerte Zersetzung des Chlordioxids
10 zu beobachten wäre. Daher ist auch die Zugabe eines Stabilisators zu der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung nicht notwendig.

Um eine erhöhte Reinheit der Chlordioxidlösung sicherzustellen, wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Puffer zur Herstellung der Chlordioxidlösung verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren
15 darüber hinaus auf die Verwendung der Chloritkomponente sowie der Peroxodisulfatkomponente beschränkt, wobei keine weiteren Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aktivatoren, Katalysatoren und Stabilisatoren, zur Herstellung der Chlordioxidlösung verwendet werden, d.h. zu den Ausgangsstoffen oder zu der resultierenden Chlordioxidlösung zugegeben werden. Aktivatoren können
20 beispielsweise Radikalinitiatoren sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keinerlei Katalysatoren verwendet. Katalysatoren können insbesondere Übergangsmetallsalze, wie beispielsweise Silber-, Mangan-, Kupfer- und Eisensalze, oder Alkali- und Erdalkalihalogenide sein. Es hat sich insbesondere gezeigt, dass die Zugabe von Alkali- und Erdalkalibromiden und -iodiden
25 nachteilig ist, da diese zur Zerstörung des Chlordioxids über die Bildung von Brom und Iod führen. Stabilisatoren können beispielsweise EDTA-Salze sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch keine Hilfsstoffe, wie beispielsweise Sorbitol, Stärke, Polyethylenglykol, Natriumbenzoat oder Duftstoffe, verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des
30 erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Verfahren ferner auf die Verwendung der Chloritkomponente sowie der Peroxodisulfatkomponente beschränkt, wobei keinerlei weitere Komponenten zur Herstellung der Chlordioxidlösung verwendet werden.

Im Stand der Technik ist dagegen beschrieben, dass allein hohe Konzentrationen an Chlordioxid die Zersetzung beschleunigen und dass Pufferzusätze bzw. Stabilisatoren zur
35 Erhöhung der Stabilität erforderlich sind. Dieses Vorurteil konnte nun widerlegt werden.

Aufgrund dieser erhöhten Stabilität können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen nicht nur dauerhaft gelagert werden, sondern bieten auch eine transportable Lösung. Im Vergleich zum Stand der Technik ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nun nicht mehr notwendig, die Chlordioxidlösung erst direkt vor der geplanten Anwendung vor Ort herzustellen. Vielmehr kann eine Chlordioxidlösung nun auch in größeren Mengen hergestellt und abgefüllt werden und erst dann zum vorgesehenen Anwendungsort transportiert werden.

Weiterhin ist eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in jeder Größenordnung problem- und gefahrlos möglich, nämlich von Mengen im Milligrammbereich bis hin zu Großanwendungen im Bereich von mehreren tausend Kubikmetern.

Die Lösung ist nach Beendigung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens direkt gebrauchsfertig, eine weitere Aufarbeitung, beispielsweise durch Absorptionssäulen, Entsalzung, Vermischungen mit anderen Lösungen, etc., ist nicht erforderlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine wässrige Chlordioxidlösung, welche durch das vorstehend beschriebene Verfahren hergestellt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine wässrige Chlordioxidlösung, welche Chlordioxid in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis zu etwa 12 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 4,5 Gew.-% enthält, wobei der pH-Wert der wässrigen Lösung im Bereich von etwa 2 bis etwa 4 liegt und die Lösung keinen Puffer enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Lösung Chlordioxid in einer Menge von etwa 0,3 bis etwa 1 Gew.-%, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von etwa 2 bis etwa 4 liegt und die Lösung keinen Puffer enthält. Noch bevorzugter ist eine Chlordioxidlösung mit einer Konzentration an Chlordioxid im Bereich von mehr als etwa 0,3 bis etwa 0,6 Gew.-%. Die erfindungsgemäße Lösung ist insbesondere vorteilhaft, da sie deutlich konzentrierter als herkömmliche Chlordioxidlösungen ist und dennoch lagerstabil sowie gut handhabbar ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Chlordioxidlösung, welche Chlordioxid zusammen mit dem Hydrogensulfatradikal in Form eines Radikalpaar-Assoziats enthält, wobei die Lösung keinen Puffer enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält diese erfindungsgemäße Chlordioxidlösung keine weiteren Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aktivatoren, Katalysatoren und Stabilisatoren.

Diese Chlordioxidlösungen haben die vorstehend beschriebenen Vorteile einer erhöhten Stabilität selbst bei hohen Konzentrationen und der damit verbundenen verlängerten Lagerfähigkeit sowie Transportfähigkeit.

- 5 Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen sind darüber aufgrund ihres nur schwach sauren pH-Wertes korrosionsarm und weisen ferner, verglichen mit herkömmlichen Chlordioxidlösungen, zum Schutz der Lösung zusätzliches Oxidationspotential aufgrund des in den Lösungen zusätzlich enthaltenen Hydrogensulfatradikals (vgl. vorstehende Summengleichung (2)) oder eines daraus resultierenden Folgeproduktes auf.

- 10 Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen sind dauerhaft, mindestens aber ein Jahr lagerfähig bzw. haltbar, d.h. es ist innerhalb dieses Zeitraums keine nennenswerte Zersetzung des Chlordioxids zu beobachten. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen unbegrenzt lagerfähig. Um die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zu erhöhen, werden diese vorzugsweise gekühlt aufbewahrt, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von größer als 0°C bis etwa 25°C, besonders bevorzugt im Bereich von etwa 2°C bis etwa 20°C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von etwa 5°C bis etwa 15°C.

- 20 Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen unter Lichtausschluss aufbewahrt werden. Da aber überraschenderweise festgestellt wurde, dass Chlordioxid in wässriger Lösung deutlich stabiler gegen UV-Strahlung bzw. Sonnenlicht als in der Gasphase ist, ist es gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ausreichend, die über der Lösung stehende Gasphase innerhalb des Behälters, in welchem die Lösungen aufbewahrt werden, vor Lichteinfall zu schützen. Dazu kann beispielsweise eine lichtundurchlässige Folie oder aber ein lichtundurchlässiger Behälter bzw. ein lichtundurchlässiges Gebinde verwendet werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen von Chlordioxid sind echte Lösung von Chlordioxid in Wasser, wobei das Chlordioxid nicht hydrolysiert. Der Dampfdruck der Lösungen richtet sich nach dem Henry-Gesetz, d.h. die Summe der Partialdrucke ergibt den Gesamtdruck. Der Dampfdruck des Chlordioxids ist temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Chlordioxid in reiner, nicht wässriger Form hat bei 1013 mbar einen Siedepunkt von 11°C. In Wasser ist Chlordioxid in erstaunlich hohen Konzentrationen löslich, ohne dass es mit Wasser reagiert. Mit steigender Umgebungstemperatur sinkt die Wasserlöslichkeit und Chlordioxid verhält sich in der Gasphase zunehmend wie ein ideales Gas, wobei sich das Chlordioxid in der Gasphase über der wässrigen Chlordioxidlösung umso realer verhält, je näher sich die Umgebungstemperatur dem Siedepunkt annähert oder diesen sogar unterschreitet.
- 30
- 35

Es ist aber aus verschiedenen Gründen wünschenswert, den Dampfdruck der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen so gering wie möglich zu halten. So führt ein hoher Dampfdruck an Chlordioxid dazu, dass ein Teil des Chlordioxids aus der Lösung entweicht, was die Konzentration an einsetzbarem Chlordioxid verringert. Dies kann insbesondere dann zu signifikanten Verlusten an Chlordioxid führen, wenn der Aufbewahrungsbehälter für die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung beispielsweise belüftet oder offen ist. Auf diese Weise kann das Chlordioxid nach und nach aus der Lösung in die Gasphase übergehen und dann aus dem Behälter entweichen. Darüber hinaus ist das Chlordioxid in der Gasphase weniger stabil gegen UV-Strahlung bzw. Sonnenlicht als in gelöster Form. Folglich kann es mit zunehmendem Anteil an Chlordioxid in der Gasphase zu vermehrten Zersetzungsreaktionen kommen, was die Konzentration und Reinheit des Chlordioxids in der erfindungsgemäßen Lösung verringert. Darüber hinaus ist Chlordioxid in der Gasphase aufgrund seiner Neigung zur Explosion deutlich gefährlicher und damit schwieriger zu handhaben.

Daher ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen wässrigen Chlordioxidlösungen unterhalb ihrer Siedetemperatur von 11°C zu lagern, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von größer als 0°C bis 11°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 5°C bis 11°C.

Aber auch die Verwendung eines Überdrucks ist vorteilhaft hinsichtlich der Verminderung des Dampfdruckes von Chlordioxid. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen mit einem Überdruck von etwa 0,01 bis etwa 10 bar, gegebenenfalls unter Inertgasen wie Stickstoff oder ähnlichem, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1 bar, beaufschlagt werden, wodurch der Dampfdruck von Chlordioxid weiter reduziert wird. Aber auch Überdrucke bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes führen zu einem ähnlichen Ergebnis. Somit können die erfindungsgemäßen Lösungen auch bei Temperaturen bis zu 40°C gelagert werden, sofern die Lösungen gleichzeitig mit einem geeigneten Überdruck beaufschlagt werden, um die Menge an Chlordioxid in der Gasphase zu vermindern.

Es hat sich somit erfindungsgemäß herausgestellt, dass Chlordioxidlösungen, sowohl erfindungsgemäße als auch herkömmliche, vorteilhaft in einem Behälter unter Druck gelagert werden können. Der Druck ist bevorzugt 0,01 bis etwa 10 bar, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1 bar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen werden diese bei einer Temperatur im Bereich von größer als 0°C bis

etwa 15°C bei gleichzeitiger Druckbeaufschlagung im Bereich von etwa 0,1 bar bis etwa 1 bar gelagert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Chlordioxidlösungen auch unter einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt werden.

- 5 Als geeignete Behälter kommen beispielsweise herkömmliche Kunststoff- oder Metallkanister, Schnappdeckelflaschen, Fässer, Glasflaschen und ähnliches in Frage. Bezüglich des Materials gibt es keinerlei Beschränkungen, solange sich dieses gegenüber Chlordioxid inert verhält und weitestgehend korrosionsbeständig ist. Vorzugsweise werden Behälter aus Glas, Metall oder Kunststoff, insbesondere aus HDPE, LDPE, PVC, PTFE
10 oder Mischpolymeren, verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der zum Mischen, Transport und/oder Lagerung der Lösungen vorgesehene Behälter lichtundurchlässig.

- In Bezug auf die Behälter zur Aufbewahrung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen ist ebenfalls wieder das Henry-Gesetz zu beachten, welches die temperaturabhängigen
15 Verhältnisse der Löslichkeiten von Chlordioxid in der Gasphase und in der Flüssigkeit nach Gleichgewichtseinstellung beschreibt. Insbesondere findet man rein rechnerisch bei niedrigeren Füllständen, beispielsweise nach einem teilweisen Verbrauch der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen, in dem Behälter mehr Chlordioxid in der Gasphase als in der Flüssigkeit. Daraus erklären sich in der Regel auch die Hauptverluste
20 an Wirkstoff in Chlordioxidlösungen. Undichtigkeiten in den Vorratsgefäßen führen zum ständigen Nachregulieren des Gleichgewichtes und somit zum kompletten Verlust des Wirkstoffes. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung richtet sich auch nach der vorhandenen Oberfläche, wobei der Übergang des Chlordioxids aus der Flüssigkeit in die Gasphase von der Oberfläche der Lösung und insbesondere dem freien Gasraum darüber
25 abhängt. Wird die Oberfläche eines ansonsten geschlossenen Behälters abgedeckt, z.B. durch einen mehr oder weniger eng aufliegenden Schwimmkörper, so reduziert sich die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Chlordioxids in der Gasphase zur Flüssigkeit erheblich. Daher umfasst der zur Lagerung und/oder zum Transport der erfindungsgemäßen Lösung vorgesehene Behälter vorzugsweise einen Schwimmkörper.
30 Auf diese Weise ist es möglich, die Oberfläche der Chlordioxidlösung bei niedrigen Füllständen insoweit zu reduzieren, dass der Dampfdruck des Chlordioxids gering bleibt und auch Restbefüllungen sicher genutzt werden können.

- Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen liegt in einer Ausführungsform im Bereich von etwa 2 bis etwa 4 und vorzugsweise im Bereich von etwa 2,5 bis 3. Dieser
35 pH-Bereich ist insbesondere vorteilhaft im Hinblick auf die Stabilität der

erfindungsgemäßen Lösung. Im Gegensatz dazu weisen herkömmliche Chlordioxidlösungen üblicherweise einen pH-Wert von größer als 4 auf, wobei dieser pH-Wert durch ein geeignetes Puffersystem erreicht wird. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält diese Chlordioxidlösung keinen Puffer. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält diese erfindungsgemäße Chlordioxidlösung keine weiteren Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aktivatoren, Katalysatoren und Stabilisatoren.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung enthält diese neben Chlordioxid mindestens ein weiteres Radikal. Vorzugsweise ist diese erfindungsgemäße Chlordioxidlösung durch das vorstehend beschriebene Verfahren hergestellt worden. Aus der Summengleichung (2) wird dabei deutlich, dass angenommen wird, dass durch die Umsetzung von einem Äquivalent Chlorit mit einem Äquivalent Peroxodisulfat neben einem Äquivalent Chlordioxid auch ein Äquivalent eines Hydrogensulfatradikals gebildet wird, wie vorstehend beschrieben. Dementsprechend ist gemäß der vorliegenden Erfindung das weitere Radikal vorzugsweise ein Hydrogensulfatradikal oder ein Folgeprodukt von diesem, welches durch Reaktion mit dem Hydrogensulfatradikal erhalten wurde.

Aufgrund des in der Lösung vorhandenen weiteren Radikals umfasst diese erfindungsgemäße Chlordioxidlösung ein weiteres starkes Oxidationsmittel und weist damit eine zusätzliche oxidierende Wirkung auf, durch welche die autokatalytische Zersetzung unterdrückt oder reduziert wird. Aufgrund dessen ist diese erfindungsgemäße Chlordioxidlösung im Vergleich zu herkömmlichen Chlordioxidlösungen von Vorteil.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein Kit, welches neben der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung ein separates geeignetes Reduktionsmittel, wie eine separate Sulfit-, Disulfit-, Thiosulfat-, Sulfid- oder Nitritlösung, umfasst. Vorzugsweise ist die Sulfitlösung eine Natriumsulfitlösung. Alternativ kann auch festes Sulfit verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen lassen sich durch Zugabe ausreichender Mengen an Sulfit auf einfache und sichere Weise in kurzer Zeit vernichten. Die Zugabe einer wässrigen Natriumsulfitlösung zu der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung vernichtet das in Wasser- und Luftphase enthaltene Chlordioxid augenblicklich. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Kits vereinfacht den Transport, die Handhabung sowie die Vernichtung des Chlordioxids und ermöglicht ein gefahrloses Handhaben der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung. Das Vernichtungs-kit ermöglicht zudem im Gebrauch die Anwendung von Lösungen mit höheren Konzentrationen an Chlordioxid mit anschließender definierter Entgiftung. Die Vernichtung des Chlordioxids hat den weiteren

Vorteil, dass lediglich ungiftiges Chlorid und im Falle der Verwendung von Sulfit, ungiftiges Sulfat gebildet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der vorstehend beschriebenen wässrigen Chlordioxidlösung als Desinfektionsmittel, als Oxidations- oder Bleichmittel und/oder als Desodorierungsmittel. Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen können dabei beispielsweise zur Desinfektion von Luft, Boden und Wasser, wie Trinkwasser, Badewasser, Abwasser, Brauchwasser, etc., in der Medizin, in Filtern oder von Biofilmen verwendet werden. Ferner können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen als Oxidations- bzw. Bleichmittel beispielsweise in verschiedenen technischen Verfahren, wie Papierherstellung, Lebensmittelherstellung, etc., in der Bearbeitung von Abfällen und Klärschlämmen, oder in Reinigungsmittel verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen können weiterhin als Desodorierungsmittel beispielsweise in der Geruchsbekämpfung, wie in einem Abwasserkanal, in Industrieprozessen, im Haushalt, etc., in Feststoffen, Suspensionen und Reinigungsmitteln verwendet werden. Die vorstehend genannten Anwendungen sollen aber keine abschließende Auflistung darstellen. Vielmehr können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen in allen geeigneten Bereichen zur Anwendung kommen, in denen ihre desinfizierende, oxidierende und desodorierende Wirkung nützlich ist.

Die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung kann weiterhin verwendet werden, um Chlordioxid aus dieser Lösung durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Ether, Kohlenwasserstoffen etc. quantitativ in organische Lösungsmittel zu überführen. Damit ist das Chlordioxid für weitere, auf geeignete organische Lösungsmittel beschränkte Reaktionen zugänglich. Damit kann es in Arbeitsbereichen zum Einsatz kommen, wo Wasser hinderlich oder kontraproduktiv ist (beispielsweise wegen Korrosion auf Grund von Luftfeuchtigkeit etc.).

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer wässrigen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trink- und Badewässern oder zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern, wobei die Chlordioxidlösung durch ein Verfahren erhältlich ist, welche die Schritte des Bereitstellens von Chlorit, des Bereitstellens von Peroxodisulfat und des Vereinigens von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung umfasst.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer wässrigen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trink- und Badewässern, zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern oder zur effektiven Bekämpfung von Biofilmen, wobei die

Lösung Chlordioxid zusammen mit dem Hydrogensulfatradikal in Form eines Radikalpaar-Assoziats umfasst.

Im Folgenden sind nochmals besonders bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten

- 5 Chlordioxidlösungen aufgeführt. So können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen in technischen Prozessen verwendet werden.

Exemplarisch genannte technische Prozesse umfassen die zerstörungsfreie Hygienisierungen (Entkeimung) von Membrananlagen, beispielsweise von RO-Anlagen, auch im Medizinbereich; die Moosentfernung auf jeglichen Arten an Werkstoffen; die

10 Belagsentfernung, beispielsweise auf Fahrzeugen, Schiffen, Flugzeugen; die Geruchsbekämpfung in Produktionsprozessen; die industrielle Abwasseraufbereitung durch Entkeimung des Abwassers, physikalisch-chemische Wasserabtrennung und Reststoffwiederverwertung; der Korrosionsschutz in Abwasser führenden Systemen; der

15 Oberflächenschutz von Lacken, Beschichtungen jeglicher Art, Kunststoffen, Holz, Metall, Keramik, Stein; die Keimentfernung mit Langzeitwirkung; die Entgiftung von Flächen und Räumen (Gasphase); die Luftreinhaltung; kosmetische oder medizinischen Anwendungen, beispielsweise als Mundwasser, zur Warzenbehandlung, zur Milbenentfernung, zur gezielten Zellenzerstörung, zur äußerlichen und innerlichen Anwendung oder zur Anwendung gegen pathogene Keime; die Oxidation von Reststoffen (Medikamente,

20 Röntgenkontrastmittel, Oxidationsprodukte, Cyanide, etc.) im Abwasser (AOP) hinter Kläranlagen; die Oxidation von gasförmigen Produkten (H_2S , NO, NO_2 sowie organische Stoffe); sowie die Sterilisation bei Niedrigtemperaturen, z.B. OP-Material. Die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen können ebenfalls zur oxidativen Schwermetallaufbereitung verwendet werden.

- 25 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Behandlung von Trinkwasser verwendet werden, beispielsweise in Wasserwerken zur permanenten Trinkwasserdesinfektion, zum Abbau des Biofilms in Wasserrohrleitungen in Form einer Standdesinfektion oder in Form einer Permanentdesinfektion. Darüber können die Chlordioxidlösungen zur Notchlorung bzw. Desinfektion von Trinkwasser verwendet
- 30 werden, beispielsweise nach Starkregen, nach Verkeimungseinbruch (z.B. nach einer bakteriellen Verseuchung eines Trinkwasser-Reservoirs von Grund-, Oberflächen- oder Brachwasser und zur Beseitigung pathogener Keime, beispielsweise Antrax, Cholera, etc.) oder nach Naturkatastrophen, um auf diese Weise desinfiziertes Trinkwasser bereitzustellen bzw. um eine Trinkwasserversorgung auch aus Oberflächenwasser
- 35 schlechter Qualität aufrecht zu erhalten. Schließlich können die Chordioxidlösungen in Gebäuden (z.B. Kliniken, Krankenhäusern, Altersheimen, Verwaltungsgebäuden,

- Bürogebäuden, Wohngebäuden), Schwimmbädern, Fahrzeugen (z.B. Autos, Eisenbahnen, Schiffen, Flugzeugen) zur Desinfektion von Warm- und Kaltwasserleitungen, Klimaanlage, Wasseraufbereitungsanlagen, Boilern, Abwassersystemen oder des Badewassers in Pools verwendet werden, um auf diese Weise insbesondere Legionellen und andere Keime sowie Biofilme zu entfernen bzw. um die Bildung von Biofilmen zu unterdrücken. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung in Form einer Standdesinfektion oder in Form einer Permanentdesinfektion zur Entfernung von Biofilmen, Legionellen oder anderen Keimen in Trinkwasserleitungen, Klimaanlage, Wasseraufbereitungsanlagen, Boilern oder Pools verwendet.
- 5
- 10 Weitere geeignete Anwendungen in diesem Bereich stellen der Ersatz für Notdesinfektionen, die Desinfektion von Erd- und Hochtanks, die Desinfektion von Armaturen und Rohrleitungen, die Desinfektion nach Rohrbruch, die Notdesinfektion nach Wiederverkeimungen, die Biofilmbekämpfung und Biofilmprophylaxe, die Abwasseraufbereitung von medikamentösen Rückständen sowie die Beseitigung
- 15 multiresistenter Keime dar.

In Klimaanlage und Kühltürmen können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Beseitigung des Biofilms aus Wärmetauschern und Rohrleitungen, zur Beseitigung von Verkeimungen, wie beispielsweise Legionellen, zur Stand-, Permanent- oder Stossdesinfektion und zum Korrosionsschutz verwendet werden.

- 20 In der Lebensmittelproduktion können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Wasseraufbereitung des Produktions- und Spülwassers, zur Aufrechterhaltung der Hygiene im Produktionsprozess, zur Entkeimung von Transportfahrzeugen, zur Tieraufzucht, zur Beseitigung, Bekämpfung und Prophylaxe von Infektionsherden, und zur Aufrechterhaltung der Hygiene im Schlachtbereich, beispielsweise während der
- 25 Verarbeitung, Verpackung oder Reinigung verwendet werden.

- Bei Obst, Früchten und Saatgut können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Aufrechterhaltung der Hygiene während der Wachstumsphase, während und nach der Ernte, zur Aufrechterhaltung der Hygiene in der Verarbeitung, während der Verpackung zur Verlängerung der Haltbarkeit, zur Aufrechterhaltung der Lagerhygiene von Saatgut,
- 30 zur Verhinderung der Keimfähigkeit von Saatgut, zur Desinfektion oder zur Sterilisation mit nachhaltiger Wirkung verwendet werden.

Bei Eisenbahnen, Flugzeugen oder Schiffen können die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Aufrechterhaltung der Hygiene der Sanitärbereiche, Klimaanlage, zur Geruchsbekämpfung, zur lang anhaltenden ökologischen

Vegetationsentfernung, beispielsweise der Schienenbereiche, von Beschilderungen, u.s.w., zur Desinfektion von Schiffen, zur Abwasseraufbereitung, zur Behandlung von Grau-, Gelb- oder Schwarzwasser, zur Entkeimung des Trimmwassers und zur Trinkwassergewinnung aus Seewasser verwendet werden.

- 5 Besonders gut lassen sich die erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen zur Geruchsentfernung z.B. in Abwasser führenden Systemen, auch Kanälen, anwenden. Es dient weiter in diesen Abwasser führenden Systemen als Korrosionsschutz, weil es nachhaltig den Faulungsprozess stoppt. Die Biofilmentfernung mit dieser Lösung kann sehr gut als Oberflächenschutz für Lacke, Beschichtungen jeglicher Art, Kunststoffen, Holz, Metall, Keramik, Stein angewendet werden. Dabei ist die angewendete Lösung besonders nachhaltig wirksam mit Langzeitwirkung. Die Langzeitwirkung ist Resultat der vollständigen Entfernung des Biofilms von der Oberfläche. Ebenso kann die Lösung zur Entgiftung von Flächen und Räumen (Gasphase), auch zur Luftreinhaltung eingesetzt werden. Die Chlordioxidlösung kann zur dauerhaften Reinigung, Desinfektion sowie Sterilisation von Membranen eingesetzt werden. Die stabilen Radikale erlauben weiter den Einsatz in medizinischen Anwendungen, z.B. als Mundwasser, zur Warzenbehandlung, Milbenentfernung, gezielte Zellenzerstörung, weiter allgemein zur äußeren Desinfektion und zur Zerstörung von Krankheitserregern.

- Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Chlordioxidlösung. Dieser Vorrichtung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung liegt der Gedanke zugrunde, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Chlordioxidlösung nicht nur großindustriell durchgeführt werden kann, sondern auch zur Anwendung in kleineren Maßstäben geeignet ist. Daher kann eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise auch in Ein- oder Mehrfamilienhäusern vorhanden sein, um dort die beispielsweise zur Desinfektion von Trink- und Badewässern benötigten Mengen an Chlordioxid kontinuierlich zur Verfügung zu stellen.

Vor diesem Hintergrund umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung (1) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung

- 30 (a) zumindest einen Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente (2),
- (b) zumindest einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente (3),
- (c) zumindest einen Mischbehälter (4), welcher über eine Zuführleitung für die Chloritkomponente (5) mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine

Chloritkomponente (2) verbunden oder verbindbar ist, und welcher über eine Zuführleitung für die Peroxodisulfatkomponente (6) mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente (3) verbunden oder verbindbar ist,

- 5 (d) zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung (7), welcher über zumindest eine Zuführleitung für die Chlordioxidlösung (16) mit dem Mischbehälter (4) verbunden oder verbindbar ist, und
- (e) eine Dosiervorrichtung (18), welche an dem zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung (7) angebracht ist.
- 10 Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird nachfolgend mit Bezug auf die begleitende Zeichnung einer bevorzugten Ausführungsform beispielhaft beschrieben, da die Aufgaben, Merkmale und Vorteile der erfindungsgemäßen Vorrichtung einfacher anhand der folgenden detaillierten Beschreibung sowie der begleitenden Zeichnung zu verstehen sind. Dabei sollte diese so verstanden werden, dass die in der Zeichnung dargestellte
- 15 Ausführungsform auch mit lediglich bevorzugten Merkmalen dargestellt ist, die nicht zwingend vorliegen müssen.

Figur 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung einer Chlordioxidlösung.

Die Vorrichtung 1 umfasst dabei einen Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente 2.

- 20 Dieser Vorratsbehälter 2 ist derart gestaltet, dass dieser die Chloritkomponente beispielsweise in fester Form und als wässrige Lösung bevorraten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann der Vorratsbehälter 2 eine Misch- bzw. Rührvorrichtung 8 umfassen, so dass in dem Vorratsbehälter 2 eine wässrige Chloritkomponente durch Auflösen von festem Chlorit in
- 25 Wasser erzeugt werden kann, wobei dieses Auflösen durch die Misch- bzw. Rührvorrichtung 8 erleichtert wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Vorratsbehälter 2 eine oder mehrere Messzellen 9, welche eingerichtet sind, die Menge bzw. Konzentration an Chlorit in dem Vorratsbehälter 2 zu bestimmen. Dies können beispielsweise geeignete Messzellen für die Leitfähigkeit, für den pH-Wert, für den
- 30 Redoxwert, amperometrische Messzellen oder Kombinationen davon sein.

Die Vorrichtung 1 umfasst ferner einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente 3. Dieser Vorratsbehälter 3 ist derart gestaltet, dass dieser die Peroxodisulfatkomponente beispielsweise in fester Form und als wässrige Lösung bevorraten kann. In einer

bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann der Vorratsbehälter 3 eine Misch- bzw. Rührvorrichtung 10 umfassen, so dass in dem Vorratsbehälter 3 eine wässrige Peroxodisulfatkomponente durch Auflösen von festem Peroxodisulfat in Wasser erzeugt werden kann, wobei dieses Auflösen durch die Misch- bzw. Rührvorrichtung 10 erleichtert wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Vorratsbehälter 3 eine oder mehrere Messzellen 11, welche geeignet sind, die Menge bzw. Konzentration an Peroxodisulfat in dem Vorratsbehälter 3 zu bestimmen. Dies können beispielsweise geeignete Messzellen für die Leitfähigkeit, für den pH-Wert, für den Redoxwert, amperometrische Messzellen oder Kombinationen davon sein.

Die Vorrichtung 1 umfasst ferner einen Mischbehälter 4, welcher über eine Zuführleitung für die Chloritkomponente 5 mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente 2 verbunden oder verbindbar ist, und welcher über eine Zuführleitung für die Peroxodisulfatkomponente 6 mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente 3 verbunden oder verbindbar ist. Die Zuführleitungen 5 und 6 sind eingerichtet, die Chlorit- bzw. Peroxodisulfatkomponente aus den Vorratsbehältern 2 und 3 dem Mischbehälter 4 zuzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Zuführleitungen 5 und 6 mit Dosiervorrichtungen 12 und 13 versehen, welche eingerichtet sind, die Menge an zuzuführendem Chlorit bzw. Peroxodisulfat zu regeln und auch die Zuführung von Chlorit bzw. Peroxodisulfat vollständig zu unterbrechen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Zuführleitungen 5 und 6 mit Dosiervorrichtungen 12 und 13 versehen, welche eingerichtet sind, die Menge an zuzuführendem Chlorit und Peroxodisulfat derart zu regeln, dass Peroxodisulfat und Chlorit in einem Verhältnis $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 dem Mischbehälter 4 zugeführt wird.

Der Mischbehälter 4 umfasst vorzugsweise eine Misch- bzw. Rührvorrichtung 14, welche eingerichtet ist, die zugeführte Chlorit- und Peroxodisulfatkomponente miteinander zu vermischen. Ferner umfasst der Mischbehälter 4 vorzugsweise eine oder mehrere Messzellen 15, welche eingerichtet sind, die Menge bzw. Konzentration an Chlordioxid und/oder an Chlorit und Peroxodisulfat im Mischbehälter 4 zu bestimmen. Durch die entsprechenden Messzellen 15 ist es möglich, den Verlauf der Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid zu verfolgen. Weiterhin ist der Mischbehälter 4 vorzugsweise derart eingerichtet, dass diesem Wasser zugeführt werden kann. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn beide Komponenten in fester Form dem Mischbehälter 4 zugeführt werden.

Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 einen oder mehrere Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung 7. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 mindestens zwei Vorratsbehälter für die

- Chlordioxidlösung 7a und 7b. Der mindestens eine Vorratsbehälter 4 ist über zumindest eine Zuführleitung 16 mit dem Mischbehälter 4 verbunden oder verbindbar. Der zumindest eine Vorratsbehälter 7 ist eingerichtet, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Chlordioxidlösung zu bevorraten, bis diese für die konkrete Anwendung benötigt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist der zumindest eine Vorratsbehälter 4 mit einer Vorrichtung zur Druckregelung 17 versehen, welche eingerichtet ist, den Druck in dem zumindest einen Vorratsbehälter 7 zu messen sowie den zumindest einen Vorratsbehälter 7 mit Druck beaufschlagen. Dies ist hinsichtlich der Verringerung des Dampfdrucks der Chlordioxidlösung vorteilhaft. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst der zumindest einen Vorratsbehälter 7 weiterhin auch einen Schwimmkörper 20, der eingerichtet ist, die Oberfläche der Chlordioxidlösung in dem Vorratsbehälter 7 abzudecken. Dies ist insbesondere bei niedrigen Füllständen des Vorratsbehälters vorteilhaft im Hinblick auf eine Verringerung des Dampfdrucks der Chlordioxidlösung.
- Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 eine Dosiervorrichtung 18, welche an dem zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung 7 angebracht ist. Diese Dosiervorrichtung 18 ist eingerichtet, die Entnahme der Chlordioxidlösung von dem zumindest einen Vorratsbehälter 7 zu regeln. Die Dosiervorrichtung 18 kann beispielsweise eine Dosierpumpe sein. Umfasst die Vorrichtung 1 mindestens zwei Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung 7a und 7b, so ist es vorteilhaft, dass die Dosiervorrichtung 18 derart gestaltet ist, dass mit dieser entweder von dem Vorratsbehälter 7a oder von dem Vorratsbehälter 7b Chlordioxidlösung entnommen werden kann. Ferner umfasst der Vorratsbehälter 7 vorzugsweise eine oder mehrere Messzellen 19, welche eingerichtet sind, die Menge bzw. Konzentration an Chlordioxid und/oder an Chlorit und Peroxodisulfat im Vorratsbehälter 7 zu bestimmen. Dadurch ist es möglich, jederzeit die Konzentration an Chlordioxid sowie dessen Reinheit in der Chlordioxidlösung zu bestimmen.

- Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht, Chlordioxidlösung in variablen Mengen herzustellen und bereitzuhalten. Die Lagerung in zumindest zwei verschiedenen Vorratsbehältern 7a und 7b ermöglicht darüber hinaus die kontinuierliche Entnahme von fertiger Chlordioxidlösung. So kann beispielsweise während der Entnahme der Lösung aus Vorratsbehälter 7a der Vorratsbehälter 7b wieder aufgefüllt werden und umgekehrt.

- In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung ferner einen Reifebehälter, welcher zwischen dem Mischbehälter 4 sowie dem Vorratsbehälter 7 angeordnet ist. Dieser Reifebehälter ist vorteilhaft derart eingerichtet, dass er die in dem Mischbehälter 4 vereinigten Lösungen aufnimmt und solange beherbergt, bis die

Umsetzung von Chlorit und Peroxodisulfat zu Chlordioxid vervollständigt ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst der Reifebehälter ebenfalls eine Vorrichtung zur Druckregelung.

5 Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung vorzugsweise eine automatisierte Prozesssteuerungseinheit, die beispielsweise mit den Messzellen 9, 11, 15 und 19, den Vorrichtungen zur Druckregelung 17 sowie den Dosiervorrichtungen 12 und 13 verbunden oder verbindbar ist. Durch diese automatisierte Prozesssteuerungseinheit kann beispielsweise die Menge und die Konzentration der herzustellenden Chlordioxidlösung durch Steuerung der zuzuführenden Mengen an Chlorit und Peroxodisulfat geregelt
10 werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 derart eingerichtet, dass die Herstellung sowie die Lagerung der Chlordioxidlösung unter Lichtausschluss erfolgt. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Behälter und Zuführleitungen lichtundurchlässig ausgestaltet sind. Es ist aber auch möglich, dass die
15 Vorrichtung 1 in einem Kasten bzw. in einer Box angeordnet ist, welche lichtundurchlässig ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 temperierbar. Dabei ist es besonders bevorzugt, dass die Vorrichtung 1 derart eingerichtet ist, dass insbesondere das Mischen der beiden Ausgangsprodukte sowie die Lagerung der
20 fertigen Chlordioxidlösungen bei Temperaturen im Bereich von etwa 0°C bis etwa 25°C erfolgen kann. Dies kann beispielsweise durch geeignete Kühlvorrichtungen erfolgen, welche die einzelnen Misch- bzw. Vorratsbehälter kühlen. Es ist aber auch möglich, dass die gesamte Vorrichtung 1 in einer Art Kühlschrank angeordnet ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung 1
25 eingerichtet, um die Chlordioxidlösung kontinuierlich im Durchflussbetrieb herzustellen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 eingerichtet, um die Chlordioxidlösung chargenweise im Batch-Betrieb herzustellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung als Kleinanlage in einem Ein- oder Mehrfamilienhaus eingerichtet. Dies ist
30 beispielsweise vorteilhaft, um dort die zur Desinfektion von Trink- und Badewässern benötigten Mengen an Chlordioxid kontinuierlich oder batchweise bei Bedarf zur Verfügung zu stellen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung einer Chlordioxidlösung transportabel eingerichtet, indem sie in einem Gehäuse untergebracht ist. Das Gehäuse kann jedwedes

zum Transport geeignete Gehäuse sein, beispielsweise ein Metall- oder Kunststoffgehäuse. Vorzugweise ist die transportable Vorrichtung eine Vorrichtung mit einem Gewicht von weniger als 500 kg, besonders bevorzugt von weniger als 100 kg. Auf diese Weise ist es möglich, die erfindungsgemäße Vorrichtung zu transportieren und somit das

5 erfindungsgemäße Verfahren erst am Ort der Verwendung der Chlordioxidlösung anzuwenden. Dies kann beispielsweise in Form von Kleinanlagen in einem Ein- oder Mehrfamilienhaus sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung als großindustrielle Anlage, beispielsweise als Tankanlage, eingerichtet. Dies

10 ist beispielsweise vorteilhaft, um die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung in großen Mengen herzustellen und dann gegebenenfalls in kleinere Behälter abzufüllen und zu vertreiben bzw. zu transportieren. Dies hat den Vorteil, dass die erfindungsgemäße Chlordioxidlösung nicht vor Ort hergestellt werden braucht.

Abschließend betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls ein Radikalpaar-Assoziat,

15 welches zumindest ein Chlordioxidradikal sowie ein Hydrogensulfatradikal umfasst. Vorzugsweise enthält dieses Radikalpaar-Assoziat weiter zumindest ein Wassermolekül und gegebenenfalls noch weitere Radikalspezies. Diese weiteren Radikalspezies können beispielsweise geeignete radikalische Zwischenstufen wie $\text{OH}^\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oder $\text{ClO}^\bullet$ sein, welche sich ausgehend von Chlordioxid oder dem Hydrogensulfatradikal gebildet haben.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Radikalpaar-Assoziat stabil, d.h. es ist für mindestens 1 Stunde lagerstabil. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist es für einen Tag stabil, noch bevorzugter für 1 Jahr. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Radikalpaar-Assoziat nicht in Gegenwart eines Puffers vor.

25 Die Erfindung wird nunmehr anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Analytik:

Die Konzentration an Chlordioxid in den erfindungsgemäßen Chlordioxidlösungen kann durch verschiedene Meßmethoden bestimmt werden. Insbesondere kann die Konzentration an Chlordioxid amperometrisch, photometrisch, iodometrisch, durch Titration der Chlordioxidlösung mit einer Sulfitlösung oder ionenchromatographisch bestimmt werden.

Die Analysemethoden sind ausführlich in den Arbeitsblättern des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW) W224 (Februar 2010), Seite 18ff unter Bezug auf die DIN 38408-5 beschrieben.

- 10 In den folgenden Beispielen wurden insbesondere die Photometrie zur Bestimmung der Chlordioxidkonzentration sowie die Ionenchromatographie zur Bestimmung der weiteren Anteile, wie Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Hypochlorit und Chlordioxid, verwendet.

Bei der Photometrie gilt uneingeschränkt das Lambert-Beer Gesetz. Zur Bestimmung der Chlordioxidkonzentration mit der Photometrie wird auf der Wellenlänge 360 nm

- 15 gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 1100 ± 50 [l/mol*cm].

Mit der Ionenchromatographie werden die Anteile wie Chlorit, Chlorat, Perchlorat, Hypochlorit und Chlordioxid kombinatorisch ermittelt. Die Bedingungen sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in Petra Hübenbecker, Dissertation Bonn, 2010:

- 20 „Untersuchung zur Entstehung von Desinfektionsnebenprodukten bei der Aufbereitung von Trinkwasser an Bord schwimmender Marineeinheiten unter Anwendungsbedingungen“ beschrieben.

Beispiel 1: Herstellung von 60 Liter einer etwa 0,6%igen wässrigen Chlordioxidlösung

In einem 60 Liter Kanister werden 56.530g demineralisiertes Wasser eingewogen. Separat werden in getrennten Gefäßen 1970g einer technischen 24,5%igen Natriumchloritlösung und 1.500g Natriumperoxodisulfat (99%ig) abgewogen. Das Peroxid und das Chlorit werden getrennt in einer ausreichenden Menge an Wasser aus dem Kanister gelöst. Nach Eintrag der Natriumchloritlösung wird die Natriumperoxodisulfatlösung zugeschüttet und 24 bis 48h bei 12°C stehengelassen. Die Ausbeuten an Chlordioxid betragen 88 bis 98%, bezogen auf den Natriumchloriteinsatz.

- 30 Beispiel 2: Herstellung von 50 Schnappdeckelflaschen je 0,2 Liter etwa 0,6%iger Chlordioxidlösung

- In einem 10 Liter Eimer werden 9,65 Liter demineralisiertes Wasser abgewogen. Separat werden 100g eines pulverförmigen 80%igen Natriumchlorits (20% Natriumchlorid beinhaltend) und getrennt 250g Natriumperoxodisulfat (99%ig) abgewogen. Beide Feststoffe werden mit ausreichender Menge des aus dem Eimer stammenden Wassers
5 getrennt voneinander gelöst. Die Natriumchloritlösung wird in das Restwasser des Eimers gegeben und unter kurzem Rühren mit der Peroxidlösung vermischt.

Das fertige Gemisch wird in Flaschen abgefüllt und verschlossen 2 bis 3 Tage im Kühlschrank bei 5 bis 10°C gelagert. Die Ausbeuten an Chlordioxid betragen 85 bis 99%, bezogen auf den Natriumchloriteinsatz

10 Beispiel 3: Herstellung eines Liters einer 0,3%igen Chlordioxidlösung

500mg Natriumchlorit (80%ig) werden in 500ml demineralisiertem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2500mg Natriumperoxodisulfat in 497ml demineralisiertem Wasser gemischt. Die Flasche wird verschlossen und in einem Kühlschrank 24 h stengelassen. Die Ausbeute beträgt >85%, bezogen auf den Natriumchloriteinsatz.

15 Beispiel 4: Herstellung eines Liters einer 0,6%igen Chlordioxidlösung

- 10,00g Natriumchlorit (80%ig) werden in 100ml demineralisiertem Wasser gelöst. 105,00g Natriumperoxodisulfat (99%ig) werden ebenfalls in 100ml demineralisiertem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden in 685ml demineralisiertem Wasser gegeben. Die Flasche wird verschlossen und in einem Kühlschrank 3 h stengelassen. Die Ausbeute beträgt
20 >95%, bezogen auf den Natriumchloriteinsatz.

Beispiel 5: Herstellung eines Liters einer 0,6%igen Chlordioxidlösung

- 10,00g Natriumchlorit (80%ig) werden in 40ml demineralisiertem Wasser gelöst. 330g Natriumperoxodisulfat (99%ig) werden ebenfalls in 620ml demineralisiertem Wasser gelöst. Die Flasche wird verschlossen und in einem Kühlschrank 30 Minuten
25 stengelassen. Die Ausbeute beträgt >98%, bezogen auf den Natriumchloriteinsatz.

Es wurde festgestellt, dass alle in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Chlordioxidlösungen lagerstabil sind, d.h. dass nach einem Jahr keine nennenswerte Zersetzung (> 5%) des Chlordioxids zu beobachten ist. Weiterhin zeigte sich, dass die Lösungen umso stabiler sind, je weniger Nebenprodukte sich im Reaktionsgemisch befinden.

Es wurde gefunden, dass das fertige Produkt als Radikalpaar-Assoziat membrangängig ist und dieses Radikalpaar-Assoziat veränderte physikalische Eigenschaften aufweist (Dampfdruck, Löslichkeit, etc.).

Für den Dampfdruck einer 0,6%igen Chlordioxidlösung wurden die folgenden Werte bestimmt:

5

Temperatur [°C]	reale Gaskonzentration [g/ClO ₂ /m ³]	gerechnete ClO ₂ - Konzentration [mbar]	Gesamtdruck inkl. Wasserdampf [mbar]
10	96	33	5
20	114	41	67
30	147	54	140
40	171	65	185
50	209	82	301

Nach der Literatur (DVGW W224/1986 S.5) wird ab einer ClO₂-Konzentration von 100 mbar (= 10 Vol.-%, 300 g ClO₂/m³) wegen einer Explosionsneigung der Lösung gewarnt.

Im Gegensatz dazu wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Lösungen gut

- 10 handhabbar sind und keinerlei Neigung zur Spontanzerersetzung bzw. Explosion zeigen. Selbst bei hohen Temperaturen von 50°C reagiert das Produkt nur langsam zu Chlorat, bei Temperaturen von 80 bis 90°C schnell. Die Lösung ist dabei zu keiner Zeit entflammbar. Dies wurde auch mit Chlordioxid-Konzentrationen von bis zu 4,5 Gew.-% getestet.
- 15 Werden Chlordioxidlösungen mit Konzentrationen von mehr als 2,5 Gew.-% hergestellt, führt dies zu einer Druckerhöhung im Reaktionsbehälter, welche überschlägig nach dem idealen Gasgesetz berechenbar ist. Bei Konzentrationen von mehr als etwa 4,5 Gew.-% fällt das Chlordioxid als ölige Flüssigkeit aus.

Bringt man Lösungen mit Chlordioxidwirkstoff-Konzentrationen von 0,01 bis 4,5% in Kontakt mit brennenden Gegenständen/offenem Feuer, so werden diese Gegenstände selbst

20 in 4,5% ClO₂- Lösungen gelöscht; die Gasphase zersetzt sich dabei jedoch. Bei Lösungen mit <1% ClO₂ ist die Reaktion mit der Gasphase nicht wahrnehmbar.

Bezugszeichenliste

	1	Vorrichtung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chlordioxidlösung
	2	Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente
	3	Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente
5	4	Mischbehälter
	5	Zuführleitung für die Chloritkomponente
	6	Zuführleitung für die Peroxodisulfatkomponente
	7, 7a, 7b	Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung
	8	Misch- bzw. Rührvorrichtung
10	9	Messzelle in dem Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente
	10	Misch- bzw. Rührvorrichtung
	11	Messzelle in dem Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente
	12	Dosiervorrichtungen für die Chloritkomponente
	13	Dosiervorrichtungen für die Peroxodisulfatkomponente
15	14	Misch- bzw. Rührvorrichtung in dem Mischbehälter
	15	Messzelle in dem Mischbehälter
	16	Zuführleitung zu dem zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung
	17	Vorrichtung zur Druckregelung
20	18	Dosiervorrichtung
	19	Messzelle
	20	Schwimmkörper

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Chlordioxidlösung, umfassend die Schritte:
 - (a) Bereitstellen von Chlorit,
 - 5 (b) Bereitstellen von Peroxodisulfat,
 - (c) Vereinigen von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung, wobei zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung kein zusätzlicher Puffer
 - 10 zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis zwischen Peroxodisulfat und Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ größer als 2 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis zwischen Peroxodisulfat und Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ zwischen 1 und 2 liegt.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Chlorit und Peroxodisulfat in den Schritten (a) und (b) in fester Form oder in Form einer wässrigen Lösung bereitgestellt werden, wobei in Schritt (c)
 - (c1) beide Komponenten vor dem Vereinigen in Wasser gelöst werden, wenn
 - 20 beide Komponenten in fester Form bereitgestellt werden, oder
 - (c2) beide Komponenten in fester Form gleichzeitig oder nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht werden, oder
 - (c3) beide Lösungen vereinigt werden, wenn beide Komponenten in Form wässriger Lösungen bereitgestellt werden, oder
 - 25 (c4) beide Komponenten in wässriger Lösung bereitgestellt werden und gleichzeitig oder nacheinander in ein wässriges Lösungsmittel eingebracht werden.

um die wässrige Chlordioxidlösung herzustellen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei sowohl Peroxodisulfat als auch Chlorit in Form
 - 30 wässriger Lösungen bereitgestellt wird, wodurch die Peroxodisulfatlösung einen

pH-Wert im Bereich von etwa 4 bis etwa 6 aufweist und die Chloritlösung einen pH-Wert im Bereich von etwa 10 bis etwa 12 aufweist.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Vereinigen von Peroxodisulfat und Chlorit bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0°C bis etwa 25°C durchgeführt wird.
7. Wässrige Chlordioxidlösung, hergestellt durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 10 8. Wässrige Chlordioxidlösung, welche Chlordioxid in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von mehr als etwa 0,3 bis etwa 0,6 Gew.-% enthält, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von etwa 2 bis etwa 4, vorzugsweise von etwa 2,5 bis etwa 3, liegt.
9. Wässrige Chlordioxidlösung nach Anspruch 8, wobei die Lösung keinen Puffer enthält.
- 15 10. Wässrige Chlordioxidlösung, welche Chlordioxid in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von mehr als etwa 0,3 bis etwa 4,5 Gew.-% enthält, wobei der pH-Wert der Lösung im Bereich von etwa 2 bis etwa 4, vorzugsweise von etwa 2,5 bis etwa 3, liegt und die Lösung keinen Puffer enthält.
11. Wässrige Chlordioxidlösung, welche neben Chlordioxid mindestens ein weiteres Radikal enthält, wobei die Lösung keinen Puffer enthält.
- 20 12. Wässrige Chlordioxidlösung, welche Chlordioxid zusammen mit dem Hydrogensulfatradikal in Form eines Radikalpaar-Assoziats enthält, wobei die Lösung keinen Puffer enthält.
- 25 13. Verwendung der wässrigen Chlordioxidlösung nach einem der Ansprüche 7 bis 12 als Desinfektionsmittel, als Oxidations- oder Bleichmittel und/oder als Desodorierungsmittel.
- 30 14. Verwendung einer wässrigen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trink- und Badewässern oder zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern, wobei die Chlordioxidlösung durch ein Verfahren erhältlich ist, welche die Schritte des Bereitstellens von Chlorit, des Bereitstellens von Peroxodisulfat und des Vereinigens von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in

einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung umfasst.

15. Verwendung einer wässrigen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trink- und Badewässern oder zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern, wobei die Lösung neben Chlordioxid mindestens ein weiteres Radikal umfasst.
16. Verwendung einer wässrigen Chlordioxidlösung zur Desinfektion von Trink- und Badewässern oder zur Aufbereitung von Brauch- und Abwässern, wobei die Lösung Chlordioxid zusammen mit dem Hydrogensulfatradikal in Form eines Radikalpaar-Assoziats umfasst.
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei die Chlordioxidlösung in Form einer Standdesinfektion oder in Form einer Permanentdesinfektion zur Entfernung von Biofilmen, Legionellen oder anderen Keimen in Trinkwasserleitungen, Klimaanlage, Wasseraufbereitungsanlagen, Boilern oder Pools verwendet wird.
18. Vorrichtung (1) zur Herstellung der Chlordioxidlösung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, umfassend
- (a) zumindest einen Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente (2),
 - (b) zumindest einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente (3),
 - (c) zumindest einen Mischbehälter (4), welcher über eine Zuführleitung für die Chloritkomponente (5) mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine Chloritkomponente (2) verbunden ist, und welcher über eine Zuführleitung für die Peroxodisulfatkomponente (6) mit dem zumindest einen Vorratsbehälter für eine Peroxodisulfatkomponente (3) verbunden ist,
 - (d) zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung (7), welcher über zumindest eine Zuführleitung für die Chlordioxidlösung (16) mit dem Mischbehälter (4) verbunden oder verbindbar ist, und
 - (e) eine Dosiervorrichtung (18), welche an dem zumindest einen Vorratsbehälter für die Chlordioxidlösung (7) angebracht ist.
19. Vorrichtung (1) zur Herstellung einer Chlordioxidlösung nach Anspruch 18, wobei die Vorrichtung zur Verwendung als Kleinanlage in einem Ein- oder Mehrfamilienhaus oder als großindustrielle Anlage eingerichtet ist.

20. Vorrichtung (1) zur Herstellung einer Chlordioxidlösung nach Anspruch 18, wobei die Vorrichtung transportabel eingerichtet ist, indem sie in einem Gehäuse untergebracht ist.
- 5 21. Vorrichtung (1) zur Herstellung einer Chlordioxidlösung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei die Zuführleitungen (5) und (6) mit Dosiervorrichtungen (12) und (13) versehen sind, welche eingerichtet sind, die Menge an zuzuführendem Chlorit und Peroxodisulfat derart zu regeln, dass Peroxodisulfat und Chlorit in einem Verhältnis $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2^-]$ von größer als 1 dem Mischbehälter (4) zugeführt wird.
- 10 22. Behälter, umfassend eine Chlordioxidlösung, wobei der Behälter unter Druck steht, bevorzugt 0,01 bis etwa 10 bar.
23. Behälter nach Anspruch 22, wobei die Chlordioxidlösung nach einem der Ansprüche 7 bis 12 ist.
- 15 24. Radikalpaar-Assoziat, umfassend zumindest ein Chlordioxidradikal sowie ein Hydrogensulfatradikal.
25. Radikalpaar-Assoziat nach Anspruch 24, welches weiter zumindest ein Wassermolekül und gegebenenfalls noch weitere Radikalspezies enthält.
26. Radikalpaar-Assoziat nach Anspruch 24 oder 25, welches für mindestens 1 Stunde stabil ist.
- 20 27. Radikalpaar-Assoziat nach einem der Ansprüche 24 bis 26, welches nicht in Gegenwart eines Puffers vorliegt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer sehr reinen, wässrigen, langzeit- und lagerstabilen, somit transportfähigen Chlordioxidlösung, umfassend die Schritte des Bereitstellens von Chlorit, des Bereitstellens von Peroxodisulfat und des Vereinigens von Chlorit und von Peroxodisulfat in einem wässrigen System und in einem molaren Verhältnis von Peroxodisulfat zu Chlorit $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$ von größer als 1 unter Bildung der wässrigen Chlordioxidlösung, wobei zur Herstellung der wässrigen Chlordioxidlösung kein zusätzlicher Puffer zugegeben wird. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine entsprechende Chlordioxidlösung, die Verwendung dieser Chlordioxidlösung sowie eine Vorrichtung zur Herstellung der Chlordioxidlösung.

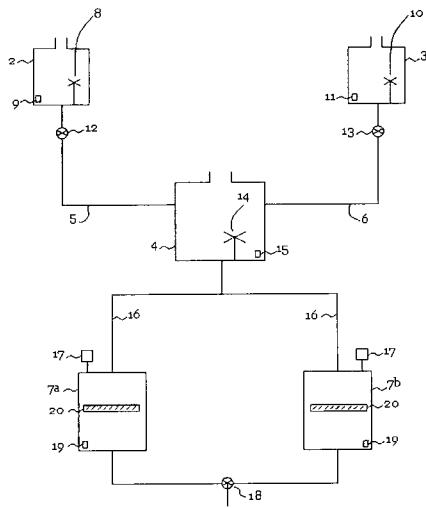


Figure 1