(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 005 899 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.[7]: **B01F 3/08**
// A62D3/00

(21) Anmeldenummer: **99120765.5**

(22) Anmeldetag: **20.10.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **03.12.1998 DE 19855800**

(71) Anmelder: **DORNIER GmbH**
88039 Friedrichshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **Steinwandel, Jürgen, Dr.**
  88690 Oberuhldingen (DE)
- **Hug, Thomas**
  88709 Meersburg (DE)
- **Vetter, Michael**
  78120 Furtwangen (DE)
- **Wagner, Wolfgang**
  88214 Ravensburg (DE)
- **Westermayer, Willo**
  88690 Oberuhldingen (DE)
- **Koch, Heiner**
  88697 Bermatingen (DE)
- **Kitzmann, Ingo, Dr.**
  88690 Uhldingen-Mühlhofen (DE)

(74) Vertreter: **Meel, Thomas**
Dornier GmbH
L H G
88039 Friedrichshafen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion für Dekontaminationszwecke

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Anmischen einer schaumartigen Wasser-in-Öl-Emulsion für die Entgiftung chemisch oder biologisch kontaminierter Oberflächen, wobei

- eine erste Emulsionsausgangslösung durch Lösung einer entgiftungsaktiven Substanz in Wasser hergestellt wird,
- eine zweite Emulsionsausgangslösung durch Lösung eines oder mehrerer Emulgatoren in einem niederen Alkohol und anschließender Zugabe der entstandenen Lösung in die Ölphase hergestellt wird,
- die beiden Emulsionsausgangslösungen einer Venturidüse (V) zugeführt werden, in die über eine radiale Öffnung zusätzlich durch einen Kompressor (K) verdichtete Druckluft zugeführt wird.

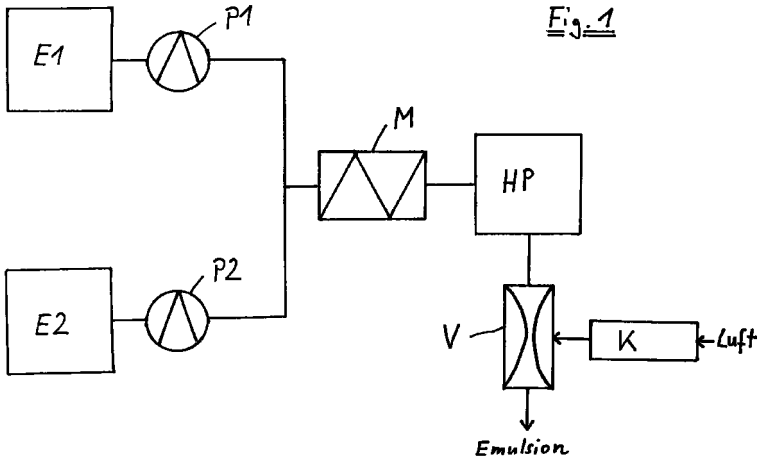


Fig. 1

EP 1 005 899 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion für die Entgiftung chemisch oder biologisch kontaminierter Oberflächen.

[0002] Die Reinigung von mit chemischen und biologischen Giftstoffen kontaminierten Oberflächen ist sowohl im militärischen, als auch im zivilen Bereich von Bedeutung. Im militärischen Bereich werden derartige Kontaminationen durch den Einsatz entsprechender B-und C-Waffen hervorgerufen. Dabei handelt es sich entweder um hochtoxische Substanzen (B und C) oder um stark ätzende Stoffe (C). Aufgrund des momentanen Bedrohungsszenarios steht eine potentielle Anwendung von B- und C-Waffen im Vordergrund, insbesondere beim Einsatz der Streitkräfte in ausländischen Krisengebieten. Im Vergleich zur Herstellung von Atomwaffen gestaltet sich die Produktion von B-und C- Waffen ungleich einfacher und darüber hinaus wesentlich kostengünstiger und es kann daher davon ausgegangen werden, daß praktisch alle Schwellenländer in Krisengebieten über entsprechende Technologien verfügen.

[0003] Im militärischen Bereich besteht hinsichtlich B-und C-Kontamination bei Geräten und Personenschutzanzügen die Anforderung zum einen in einer wirkungsvollen Reinigung der kontaminierten Oberflächen, ggf. auch mit Tiefenwirkung (Lacke, Kunststoffe, Gummi u.a. Substanzen, die eine Eindiffusion der Giftstoffe zulassen), zum anderen in einer so gut wie möglich gleichzeitigen Zerstörung der Giftstoffe bereits an der Oberfläche. Eine Entgiftung von Geräten im weitesten Sinn (Schiffe, Flugzeuge/Hubschrauber, Rad- und Kettenfahrzeuge, mobile Bodenanlagen, Waffen, personengebundene Ausrüstung) muß deren uneingeschränkte Wiederverwendbarkeit durch das Bedienungspersonal ohne ABC-Vollschutz ermöglichen. Dazu ist es von ganz wesentlicher Bedeutung, daß entsprechende Entgiftungsverfahren auch die oben erwähnte Tiefenwirkung aufweisen, da für bestimmte, insbesondere chemische Kampfstoffe des Typs Phosphorsäureester (Nervenkampfstoffe) sehr geringe Schwellwerte bezüglich gesundheitlicher Beeinträchtigung gegeben sind und drüber hinaus bekannt ist, daß diese Substanzen in gewisse Oberflächen (z.B. Kunstharzlacke u.ä.) nicht unbeträchtlich eindiffundieren.

[0004] Für militärische Anwendungen ist in der DE 36 38 625 C2 eine Entgiftungsflüssigkeit bekannt, die den o.a. Anforderungen grundsätzlich Rechnung trägt. Dabei handelt es sich um eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit der Besonderheit, daß der Anteil der Wasserphase den der Ölphase bei weitem übertrifft. Oxidationsaktive Verbindungen zur Zerstörung der Kampfstoffe sind i.d.R. wasserlösliche chlorhaltige Verbindungen. Alternativ dazu ist die Verwendung von wasserlöslichen Peroxoverbindungen möglich. Sehr gute Entgiftungseigenschaften werden z.B. mit chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Xylol als Ölphase erzielt.

[0005] Eine Vielzahl weiterer möglicher Stoffe für die Ölphase in Emulsionen ist in der EP 0 095 045 A1 genannt. Diese sind jedoch entweder aufgrund ihrer Wassermischbarkeit (z.B. niedere bis mittlere aliphatische Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol/Isopropanol und Butanol) zur Herstellung der besonders wirksamen Wasser-in-Öl-Emulsionen nicht geeignet, oder sie sind aus sicherheitstechnischen Gründen, z.B. aufgrund des niederen Entflammungspunktes trotz sonstiger brauchbarer Eigenschaften nicht einsetzbar (z.B. Ottokraftstoffe oder andere Leichtbenzinfraktionen, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe bis ca. C9). Demgegenüber ist die Verwendung von Dieselfraktionen oder Kerosinfraktionen als Ölphase, die ebenfalls in der EP 0 095 045 genannt werden, möglich, jedoch mit schlechteren Dekontaminationsergebnissen als bei der Verwendung von Xylol.

[0006] Das Anmischen einer geeigneten Wasser-in-Öl-Entgiftungsemulsion (kontrollierbar durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit; diese beträgt um ca. 1 Mikrosiemens) unter Verwendung spezifischer Emulgatoren ist ein arbeits- und zeitintensiver Vorgang. Dazu kommt, daß die Emulsionen nur bedingt lagerfähig sind, zum einen aufgrund natürlicher Entmischung infolge verschiedener Umwelteinflüsse, zum anderen aufgrund nachlassender Oxidationsfähigkeit der Aktivkomponenten durch chemischen Zerfalls in Abhängigkeit von mehrfachen Parametern wie z.B Temperatur, Konzentration in der Wasserphase, pH-Wert sowie Verteilungsgrad der Emulsion. Die Wasser-in-Öl-Emulsion bildet sich in keinem Fall spontan durch bloßes Zusammenschütten geeigneter Ausgangslösungen. Vielmehr ist ein intensiver Rührprozess unter Lufteintrag zur Emulsionsbildung erforderlich. Der Lufteintrag erfolgt dabei unmittelbar durch das Ansaugen von Umgebungsluft aufgrund der Bewegung des Rührers in der Flüssigkeit. Die besten Resultate hinsichtlich Emulsionsbildung sowie korrespondierender Bildungszeit werden derzeit unter Verwendung von Turborührern erzielt. Dabei werden Rührzeiten im Bereich von einer Stunde benötigt, bevor die Emulsion überhaupt ausgebracht werden kann.

[0007] Es ist offensichtlich, daß ein solches Verfahren hinsichtlich der Verfügbarkeit der Emulsion im Einsatzfall große Schwächen aufweist.

[0008] Um ein kontinuierliches und rasches Anmischen der Entgiftungsemulsion zu erreichen, erfolgt in dem Verfahren gemäß der DE 39 35 677 C2 die Zusammenführung von wäßriger Phase und Ölphase und die Bildung der Emulsion in einer Mischstrekke, die sich in einem Strahlrohr zum Ausbringen der Emulsion befindet.

[0009] In der DE 36 07 424 A1 ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Entgiftungsemulsion beschrieben, bei dem einem unter Druck stehenden Wasserstrom die einzelnen Emulsionsausgangsstoffe in mehreren Mischstrecken zudosiert werden. Anschließend wird die Mischung in einem Emulsionsbeschleuniger unter hohem hydraulischen Druck weiter vermischt und über eine Ausbringlanze ausgebracht.

[0010] In der DE 196 38 018 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines wasserbasierten Entgiftungsschaums offenbart. Wasser und Dekontaminationsmittelkonzentrat werden in einem Mischer vermischt und mittels einer Venturidüse in Dekontaminationsschaum umgewandelt.

[0011] Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem ein kontinuierliches und rasches Anmischen einer für ein gutes Dekontaminationsergebnis besonders vorteilhaften Wasser-in-Öl-Emulsion erreicht wird, wobei auch bei Emulsionen, bei denen der Anteil der Wasserphase den der Ölphase bei weitem übertrifft, eine stabile Wasser-in-Öl-Emulsion erreicht wird.

[0012] Diese Aufgabe wird mit dem Gegenstand des Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

[0013] Gemäß der Erfindung wird die Wasser-in-Öl-Emulsion für die Entgiftung chemisch oder biologisch kontaminierter Oberflächen auf folgende Weise angemischt:

- eine wässrige Emulsionsausgangslösung wird durch Lösung einer entgiftungsaktiven Substanz in Wasser hergestellt,
- eine ölhaltige Emulsionsausgangslösung wird durch Lösung eines oder mehrerer Emulgatoren in einem niederen Alkohol und anschließender Zugabe der entstandenen Lösung in die Ölphase hergestellt,
- die beiden Emulsionsausgangslösungen werden einer Venturidüse zugeführt, in die über eine radiale Öffnung von einem Kompressor verdichtete Druckluft zugeführt wird.

[0014] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein kontinuierliches Anmischen einer Wasser-in-Öl-Emulsion möglich. Die Zeitdauer für das Anmischen der Emulsion wird wesentlich verringert.

[0015] In einer vorteilhaften Ausführung werden die beiden Emulsionsausgangslösungen vor der Zufuhr in die Venturidüse an einem statischen Mischerelement vorgemischt.

[0016] Vorteilhaft werden die Emulsionsausgangslösungen der Venturidüse unter erhöhtem Druck zugeführt. Hierzu kann z.B. eine Hochdruckpumpe eingesetzt werden.

[0017] In einer besonders vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird die die Venturidüse verlassende Wasser-in-Öl-Emulsion unmittelbar auf eine zu entgiftende Oberfläche aufgebracht. Die in der Venturidüse kontinuierlich angemischte Emulsion kann somit ohne weitere Zwischenschritte direkt für den Dekontaminationseinsatz ausgebracht werden.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere mit Xylol, Dieselkraftstoff oder Kerosin als Ölphase angewandt werden.

[0019] Als entgiftungsaktive Substanz kann vorteilhaft ein Oxidationsmittel wie Calcium-Hypochlorit, Trichlorisocyanursäure, Natrium-Percarbonat, Natrium-Peroxodisulfat, Magnesium-Monoperoxophtalat oder Phtalimidoperoxocapronsäure oder Mischungen daraus verwendet werden.

[0020] Als Emulgatoren für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich zum Beispiel Dodecylbenzolsulfonsäure oder Genapol UD - 050 (Hoechst AG).

[0021] Der wässrigen Emulsionsausgangslösung können zusätzlich Emulsions- und Dispergierhilfsstoffe zugegeben werden.

[0022] Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
Fig. 2 ein Diagramm zur Wirksamkeit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasser-in-Öl-Emulsion (Munsteremulsion).

[0023] Der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand der Fig. 1 anhand einer vorteilhaften Ausführung näher erläutert. Beispielhaft wurde eine Entgiftungsemulsion der prozentualen Zusammensetzung nach Tabelle 1 hergestellt. Die Funktion der einzelnen Substanzen ist in Klammer jeweils hinzugefügt.

Position	Stoff	Menge (Gramm)	Menge Gew.%
1	Natriumchlorid (Emulsionshilfsstoff)	1.000,00	9, 9
2	Dichlorisocyanursäure (Na-Salz) (Entgiftungsaktive Substanz)	100,00	1, 0
3	Talk (talcum purum 325 mesh) (Dispergierhilfsstoff)	200, 00	2, 0

(fortgesetzt)

Position	Stoff	Menge (Gramm)	Menge Gew.%
4	Wasser (Leitungsqualität)	7. 600, 00	75, 5
5	Dodecylbenzolsulfonsäure (Na-Salz) (Emulagtor)	40, 00	0, 4
6	Genapol UD -050 (Hoechst AG) (Emulgator)	10, 00	0, 1
7	2- Propanol (Isopropanol) (Lösungsvermittler für Emulgatoren)	120, 00	1, 2
8	Xylol (Isomerengemisch) (Ölphase)	1000, 00	9, 9
		Σ 10. 070, 00	Σ 100, 0

[0024] Gemäß der hier betrachteten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur kontinuierlichen Anmischung und Ausbringung einer Entgiftungsemulsion werden zwei Emulsionsausgangslösungen in den Behältern E1,E2 separat hergestellt. Dabei werden die Positionen 1-3 (Tabelle 1) nacheinander in Wasser (Position 4, Tabelle 1) gelöst. Parallel dazu werden die beiden Emulgatoren (Positionen 5, 6 Tabelle 1) zunächst in Isopropanol (Position 7, Tabelle 1) gelöst und danach diese Lösung dem Xylol (Position 8, Tabelle 1) zugegeben. Anstatt Isopropanol kann ein anderer niederer Alkohol mit bis zu vier Kohlenstoffatomen (C1 bis C4) für die Lösung der Emulgatoren eingesetzt werden.

[0025] Mittels der Dosierpumpen P1,P2 werden die Emulsionsausgangslösungen zunächst einem statischen Mischelement M (Turbulenzmischer) und daran anschließend einer Hochdruckpumpe HP zum Druckaufbau zugeführt. Die gut vorgemischte Flüssigkeit wird in einer Venturidüse V entspannt, wobei im primären Entspannungsbereich Druckluft aus einem mechanischen Kompressor K eingespeist wird. Der Einsatz von Druckluft ist notwendig, da die natürliche Ansaugung der Venturidüse V nicht ausreichend für Herstellung der gewünschten Emulsion ist.

[0026] Die in der Venturidüse V erzeugte, schaumartige Wasser-in-Öl-Emulsion kann über eine hier nicht dargestellte Sprühlanze ausgebracht werden.

[0027] Das erfolgreiche Herstellen der gewünschten Wasser in Öl-Emulsion wird zunächst anhand der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kontrolliert.

Die Leitfähigkeit betrug bei allen gemäß dem beschriebenen Versuchsablauf hergestellten Emulsionen um 1 Mikrosiemens und entspricht damit der Leitfähigkeit, wie sie sich auch beim konventionellen Rührverfahren ergibt. Allerdings erfolgt bei dem erfindungsgemässen Verfahren die Emulsionsbildung um Zeitgrössenordnungen schneller.

[0028] Die Dekontaminationswirkung der kontinuierlich hergestellten und ausgebrachten Emulsion wurde wie folgt ermittelt.

Lackierte (Bw-Standardlacke) Blechproben, die vorher mit einem Kampfstoffsimili (im vorliegenden Fall Methylsalicylat als S-Lost Simili) beaufschlagt wurden, werden in unterschiedlichen Neigungswinkeln (0°, 45°, 90°) mit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Emulsion beaufschlagt. Nach einer Einwirkzeit der Größenordnung 5 min. werden Bleche mit Wasser abgespült. Mit den unterschiedlich geneigten lackierten Blechproben kann mit ausreichend hoher Sicherheit das Verhalten bei realen Obiekten simuliert werden. Entscheidend für den Dekontaminationserfolg ist eine gute Emulsionshaftung insbesondere bei senkrecht orientierten Flächen.

Die nach der Dekontamination verbleibende Restbelegung (in der Hauptsache in den Lack eindiffundierter Kampfstoffsimili) der Blechproben wird mittels Druckextraktion in einen selektiven Adsorber überführt und nach Desorption einer gaschromatographischen quantitativen Analyse unterzogen.

[0029] Die ermittelten Dekontaminationsgrade sind in Fig. 2, unterschieden nach den einzelnen Oberflächenneigungswinkeln, dargestellt.

In der linken Säulengruppe links sind die Dekontaminationsraten in % für die nach dem herkömmlichen Rührverfahren hergestellten Emulsion dargestellt, die manuell auf eine Oberfläche aufgetragen wurde. Die Neigungswinkel der Oberfläche betrugen 0° (linke Säule), 45° (mittlere Säule) und 90° (rechte Säule).

[0030] In der mittleren Säulengruppe sind für die entsprechenden Oberflächenneigungswinkel die Dekontaminationsraten für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsion dargestellt. Die Emulsion wurde auf die Oberfläche aufgespüht. Man erkennt, daß mit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsion eine annähernd identische Wirksamkeit erreicht werden kann.

[0031] Wird nicht nach der erfindungsgemäßen Verfahren vorgegangen, indem die Emulsionsausgangslösungen derart hergestellt werden, daß die in Isopropanol gelösten Emulgatoren der wässrigen Phase zugegeben werden (dies ist aufgrund der Wasserlöslichkeit des Emulgatorsystems problemlos möglich), so wird nicht die gewünschte Wasser-in-Öl-Emulsion erhalten, sondern allenfalls eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Dies ist anhand der sich ergebenden elektrischen Leitfähigkeiten im Millisiemensbereich (ca. 0,15 mS) ohne weiteres nachvollziehbar. Da darüber hinaus die Viskosität dieser Emulsion deutlich geringer ist als diejenige der Wasser-in-Öl-Emulsion, ist auch die Haftung auf geneigten Proben schlechter, was in einem wesentlich schlechteren Dekontaminationsergebnis resultiert. Die zugehö-

rigen Dekontaminationsraten sind in Fig. 2, rechte Säulengruppe, dargestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Anmischen einer schaumartigen Wasser-in-Öl-Emulsion für die Entgiftung chemisch oder biologisch kontaminierter Oberflächen, wobei

   - eine erste Emulsionsausgangslösung durch Lösung einer entgiftungsaktiven Substanz in Wasser hergestellt wird,
   - eine zweite Emulsionsausgangslösung durch Lösung eines oder mehrerer Emulgatoren in einem niederen Alkohol und anschließender Zugabe der entstandenen Lösung in die Ölphase hergestellt wird,
   - die beiden Emulsionsausgangslösungen einer Venturidüse (V) zugeführt werden, in die über eine radiale Öffnung zusätzlich durch einen Kompressor (K) verdichtete Druckluft zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der niedere Alkohol für die Lösung der Emulgatoren 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die entgiftungsaktive Substanz ein Oxidationsmittel wie Calcium-Hypochlorit, Trichlorisocyanursäure, Natrium-Percarbonat, Natrium-Peroxodisulfat, Magnesium-Monoperoxophtalat oder Phtalimidoperoxocapronsäure oder Mischungen daraus ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase Xylol, Dieselkraftstoff oder Kerosin ist.

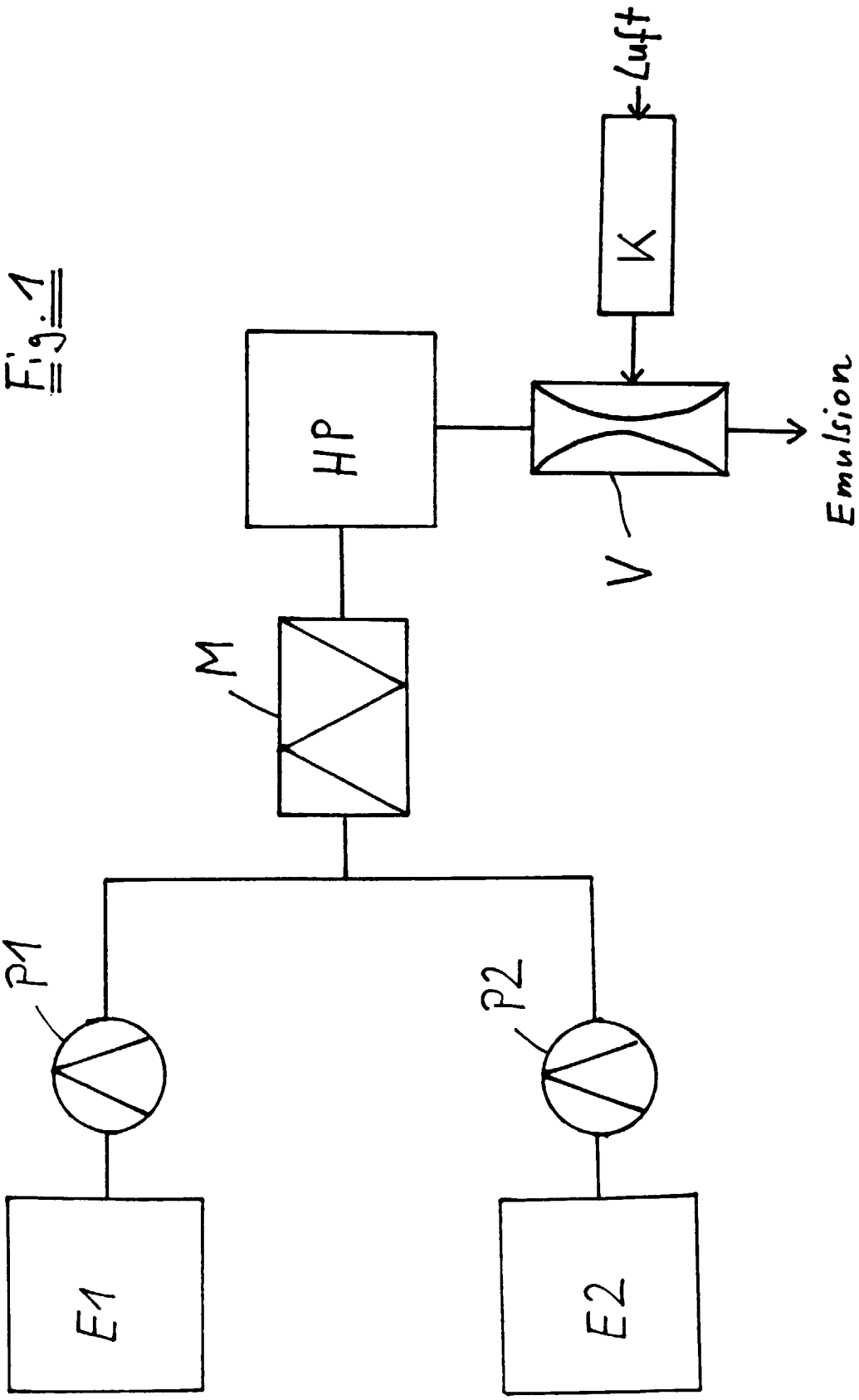
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der ersten Emulsionsausgangslösung Emulsions- und Dispergierhilfsstoffe zugegeben werden.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionsausgangslösungen vor der Zufuhr in die Venturidüse an einem statischen Mischerelement (M) vorgemischt werden.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionsausgangslösungen der Venturidüse (V) unter erhöhtem Druck zugeführt werden.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die die Venturidüse (V) verlassende Wasser-in-Öl-Emulsion unmittelbar auf eine zu entgiftende Oberfläche aufgebracht wird.

Fig. 1



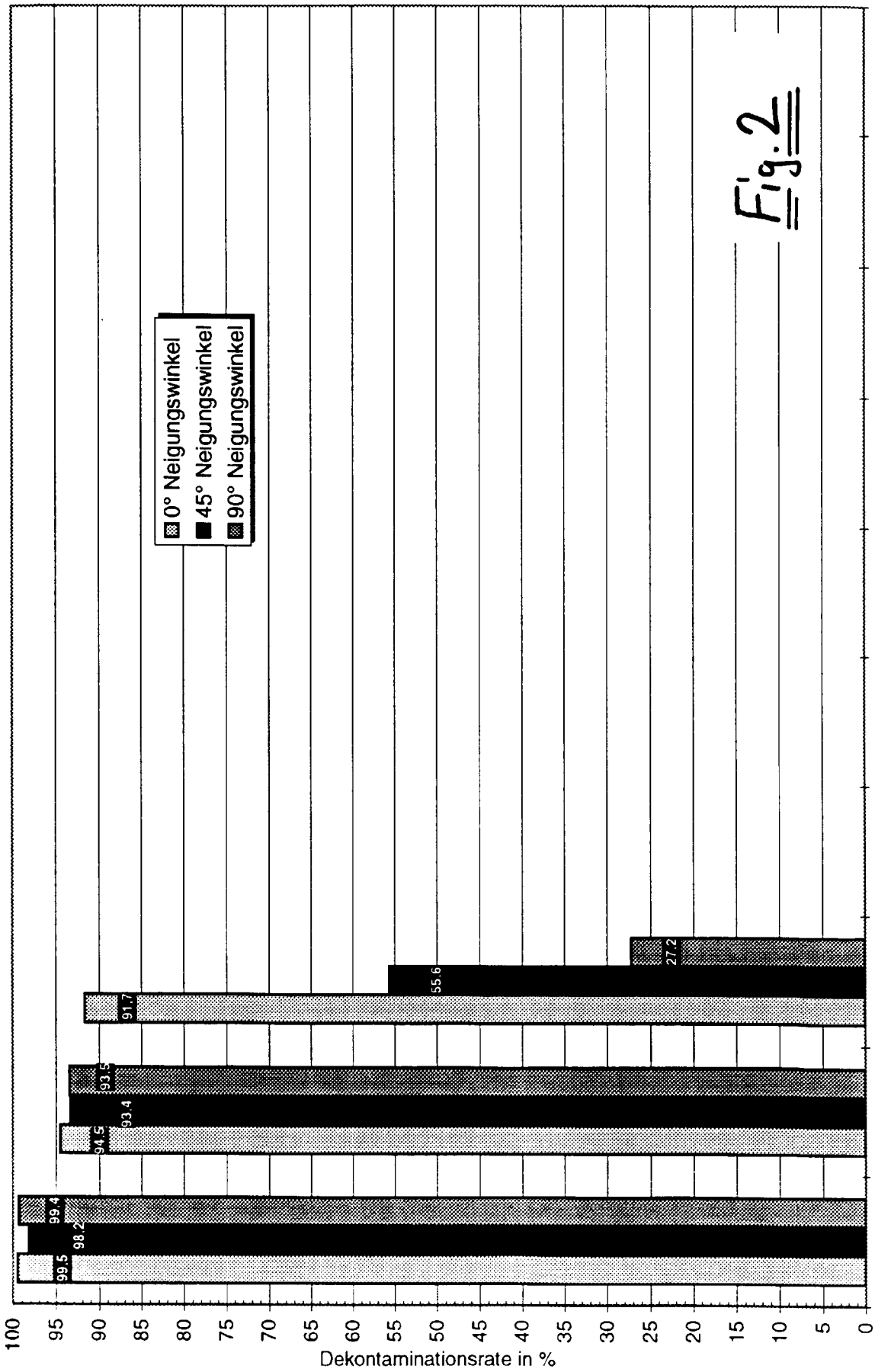

0° Neigungswinkel
45° Neigungswinkel
90° Neigungswinkel
99.5
98.2
99.4
94.5
93.4
93.5
91.7
55.6
27.2
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Dekontaminationsrate in %

Fig. 2