



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 881 T2** 2006.02.09

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 057 786 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 881.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 401 324.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C02F 1/72** (2006.01)  
**C02F 1/70** (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**Ecolab Inc., St. Paul, Minn., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,  
Patentanwälte, 51491 Overath**

(72) Erfinder:

**Hebert, Pascal, 78360 Montesson, FR**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Aktivierung und/oder zur Selbstreinigung von Industrie- oder Haushaltsabwässern**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung und/oder Selbstreinigung von Haushalts- und Industrieabwässern, insbesondere von Wasch-, Bleich- oder Desinfektionsbädern, die Oxidationsmittel enthalten.

**[0002]** Bei zahlreichen Prozessen sowohl im Haushalt als auch in der Industrie werden Bäder eingesetzt, die bisweilen hohe Mengen an Oxidationsmitteln (Chlorite, Hypochlorite, mineralische oder organische Peroxide etc.) enthalten, die zurückgewonnen (Zirkulation in geschlossenem Kreislauf) oder einfach in die Kanalisation abgelassen werden können.

**[0003]** Als nicht einschränkendes Beispiel für solche Prozesse können das Bleichen von Wäsche (Wäscherei, Textilindustrie), von Papier (Papierindustrie) sowie die Wasch- und Desinfektionsvorgänge auf der Basis von Oxidationsmitteln (Geschirr, Lebensmittel) sowohl auf industrieller Ebene als auch auf der Ebene des Privatbenutzers genannt werden.

**[0004]** In ihrem Zusammenhang werden bei diesen Prozessen im Allgemeinen Reaktionen ionischer Art eingesetzt, was ein relativ geringes Reaktionsvermögen (Leistungsaspekt) sowie eine niedrige Geschwindigkeit (kinetischer Aspekt) zur Folge hat; hieraus resultiert, dass in den aus dem Reaktionsgefäß austretenden Flüssigkeiten nicht unbedeutende Mengen an Oxidationsmitteln vorliegen können.

**[0005]** Diese Rückstände bringen unterschiedliche Nachteile mit sich, die insbesondere das Gebiet des Umweltschutzes betreffen; denn mit Oxidationsmitteln belastete Abwässer sind toxisch und umweltverschmutzend und dürfen nicht direkt in die Kanalisation abgelassen werden, um so mehr als sie kaum biologisch abbaubar sind.

**[0006]** Es ist außerdem anzumerken, dass es störend sein kann, bei einigen Phasen eines Prozesses in geschlossenem Kreislauf Lösungen wieder zu verwenden, die Oxidationsmittel, selbst in Spuren, enthalten.

**[0007]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aktivierung und/oder Selbstreinigung von Oxidationsmittel enthaltenden Haushalts- oder Industrieabwässern vorzuschlagen, welches der Art ist, dass diese Nachteile behoben werden.

**[0008]** Zu diesem Zweck betrifft sie ein Verfahren vorgenannten Typs, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der zu behandelnde Fluss mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der metallisches Magnesium oder eine in der Mehrheit aus Magnesium bestehende Legierung enthält, so dass innerhalb dieses Flusses sehr reaktive Radikale erzeugt werden, welche in der Lage sind, ihn teilweise zu neutralisieren und seine umweltverschmutzende Eigenschaft zu vermindern.

**[0009]** Es sei angemerkt, dass Magnesium den Vorteil aufweist, nicht umweltschädlich zu sein und folglich keine Ableitungsprobleme mit sich zu bringen.

**[0010]** Nach einem bevorzugten Merkmal der Erfindung liegt das Magnesium oder die in der Mehrheit aus Magnesium bestehende Legierung in grober Form vor.

**[0011]** So können als Beispiel Magnesiumstäbe eingesetzt werden.

**[0012]** Gemäß der Erfindung liegt das Magnesium oder die in der Mehrheit aus Magnesium bestehende Legierung in metallischer Form vor.

**[0013]** Denn es konnte festgestellt werden, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Metalloxiden oder -hydroxiden, die zwangsläufig in Pulverform vorliegen, Verstopfungsprobleme zur Folge haben würde.

**[0014]** Ein solches Verfahren kann schematisch mit der Selbstreinigung von Kraftfahrzeugabgasen durch Zwischenschalten eines Katalysators, welcher die giftigen Gase in Kohlendioxid und Wasser umwandelt, verglichen werden: Das Prinzip einer solchen Vorrichtung beruht nämlich darauf, den zu behandelnden Gasstroms über ein katalytisches Bett zu leiten, derart, dass es zur Oxidation von CO in CO<sub>2</sub>, zur Verbrennung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe sowie zur Reduzierung der Stickstoffoxide kommt.

**[0015]** Gemäß der Erfindung wirkt der Katalysator jedoch auf einen nicht gasförmigen, sondern flüssigen

Strom und muss demzufolge angepasst werden.

**[0016]** Im Allgemeinen entscheidet man sich für ein einfaches Inkontaktbringen; selbstverständlich sind die Geometrie und das Volumen der eingesetzten Apparatur sowie die Katalysatormenge in jedem Fall von der Kinetik der Reaktion (Temperatur des Flusses, gewünschte Kontaktzeit etc.) sowie von der Menge und der Belastung der zu behandelnden Abwässer abhängig.

**[0017]** Es ist anzumerken, dass sich gemäß der Erfindung der Katalysator außerhalb des Waschreaktors befinden kann.

**[0018]** Die der Erfindung zugrundeliegende Idee ist folglich, die in den zu behandelnden Abwässern vorliegenden Oxidationsmittel zu aktivieren, derart, dass von einem Prozess ionischer Art zu einem radikalischen Prozess übergangen wird, bei dem die Reaktionsfähigkeit infolge des Auftretens freier Radikale, deren Lebensdauer extrem kurz ist, viel größer ist.

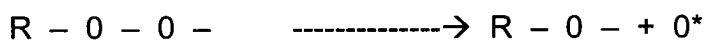
**[0019]** Im Rahmen eines Prozesses in geschlossenem Kreislauf können die so erzeugten Radikale in den Kreislauf zurückgeführt werden, um das Reaktionsfähigkeitsniveau zu erhöhen, wobei jedoch die Risiken, die mit einem größeren, einer schnelleren Kinetik zugeordneten Reaktionsvermögen verbunden sein können, berücksichtigt werden.

**[0020]** Gemäß der Erfindung verbinden sich die radikalischen Oxidationsprodukte in allen Fällen gewissermaßen unverzüglich mit den in den Abwässern vorhandenen oxidierbaren organischen Stoffen; hieraus ergibt sich eine wenigstens teilweise Oxidation dieser zu Kohlenmonoxiden, was den Vorteil aufweist, zu einer Verringerung des in dem Fluss enthaltenen CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) sowie der zugeordneten finanziellen Belastungen zu führen.

**[0021]** Es ist wahrscheinlich, dass das Vorliegen der Radikale parallel zu einer Verringerung der Bakterienpopulationen und anderer Mikroorganismen und folglich der mikrobiologischen Elemente führt.

**[0022]** Genauer gesagt können die radikalischen Reaktionen, die in den gemäß der Erfindung zu behandelnden Abwässern ablaufen, auf die folgende Weise schematisch dargestellt werden:

Katalysator



**[0023]** Demzufolge sind diese Reaktionen von einer  $CO_2$ -Abgabe und von einer  $H^+$ -Ionenfreisetzung begleitet; in Anbetracht der Tatsache, dass erfindungsgemäß die Abwässer im Allgemeinen einen alkalischen pH-Wert aufweisen, führt dies zu ihrer Neutralisierung.

**[0024]** Infolgedessen können die auf diese Weise behandelten Abwässer leichter wieder verwendet oder in die Kanalisation geleitet werden.

**[0025]** Es ist auch anzumerken, dass wenn der Oxidationsmittelgehalt des Flusses erhöht wird, parallel die in den Ausflüssen vorhandenen Mengen erhöht werden und demzufolge der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und folglich die umweltverschmutzende Eigenschaft der Ausflüsse verringert werden, was besonders vorteilhaft ist.

**[0026]** Wie bereits angegeben wurde, liegt der Katalysator vorzugsweise in grober Form vor, insbesondere in Form von Stäben, d.h. in einer physischen Form, die den Erhalt von relativ großen Kontaktflächen ermöglicht, ohne jedoch zu fein verteilt zu sein, um im Höchstfall das Risiko eines Verstopfens durch ein belastetes Fluid zu vermeiden.

**[0027]** Die Merkmale des Verfahrens zur Aktivierung und/oder Selbstreinigung, das den Gegenstand der Erfindung bildet, werden unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen eingehender beschrieben, in diesen zeigen:

**[0028]** [Fig. 1](#) ein Prinzipschaltbild einer Einrichtung, welche die Durchführung des Verfahrens ermöglicht,

[0029] [Fig. 2](#) das Reaktionsgefäß, welches den Katalysator enthält.

[0030] Gemäß [Fig. 1](#) wird das Verfahren auf eine Einrichtung zum Bleichen von Wäsche angewandt.

[0031] Diese Einrichtung enthält eine Waschmaschine **1**, die mit einem Kreis **2** für die Zirkulation von Waschflüssigkeit in geschlossenem Kreislauf entlang der Pfeile **a** verbunden werden kann.

[0032] Dieser Zirkulationskreis **2** ist mit einer Förderpumpe **3** sowie mit einem Durchflussmengencontroller **4**, der einem Ventil **5** zur Durchflussmengenregulierung zugeordnet ist, und mit einem den Katalysator enthaltenden Reaktionsgefäß **10** ausgestattet.

[0033] Die Waschmaschine **1** ist mit schematisch dargestellten Organen **7** zum Steuern der Förderpumpe **3** versehen.

[0034] Nach [Fig. 2](#) ist das Reaktionsgefäß **6** ein im Wesentlichen zylindrisches Reaktionsgefäß, das an seinem oberen Teil durch einen Deckel **8** verschlossen ist, in dem einerseits ein Einlassstutzen **9** und andererseits ein Auslassstutzen **10** für die in dem Kreis **2** zirkulierende Flüssigkeit angebracht ist.

[0035] Der Umlauf der Waschflüssigkeit in dem Reaktionsgefäß **6** ist durch die Pfeile **x** dargestellt.

[0036] Der Einlassstutzen **9** ist rechtwinklig gekrümmt und weist einen im Wesentlichen horizontalen stromaufwärtigen Abschnitt **11** sowie einen im Wesentlichen vertikalen stromabwärtigen Abschnitt **12** auf; der stromabwärtige Abschnitt **12**, in dem die Waschflüssigkeit von unten nach oben fließt, setzt sich jenseits des Deckels **8** bis in die Nähe des Bodens **15** des Reaktionsgefäßes **6** coaxial zu diesem fort, derart, dass eine Umfangskammer **13** definiert wird, in der die Waschflüssigkeit von unten nach oben fließt, bevor sie in den Auslassstutzen **10**, welcher ebenfalls eine gekrümmte Form aufweist, eindringt. Ein nicht dargestellter Katalysator **14**, insbesondere Stäbe aus metallischem Magnesium oder einer überwiegend aus Magnesium bestehenden Legierung, wird in die Umfangskammer **13** des Reaktionsgefäßes **6** eingesetzt.

[0037] Gemäß den Figuren kann der Benutzer durch Einwirken auf die Steuerorgane **7** und auf das Ventil **5** zur Durchflussmengenregulierung die Durchgangsgeschwindigkeit sowie die Durchgangszeit der Waschflüssigkeit in dem Reaktionsgefäß **6** für eine gegebene Förderpumpenkapazität und eine gegebene Menge an metallischem Katalysator anpassen und auf diese Weise die katalytische Wirkung modulieren.

[0038] Es ist klar, dass man in Abhängigkeit von der Größe der Maschine und von der gewünschten Wirkung veranlasst sein kann, die Menge an Katalysator, dessen physische Form, die Nennfördermenge und die Betriebszeit der Pumpe zu ändern.

[0039] Die vorgenannten Beispiele ermöglichen, die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besser herauszustellen.

#### Beispiel 1

[0040] Bei einer Anlage wie sie in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellt ist wurde die Waschmaschine mit einem Fassungsvermögen von 10 kg mit 5 kg Wäsche beladen.

[0041] Es wurden sechs Stäbe aus metallischem Magnesium in der Umfangskammer des Reaktionsgefäßes platziert; jeder Stab maß 15 cm bei einem Durchmesser von 2 cm, was einer Fläche von 95 cm<sup>2</sup> und einem Gewicht in der Größenordnung von 83 g pro Stab, also einer Kontaktfläche von etwa 570 cm<sup>2</sup> entspricht.

[0042] Die Fördermenge der Pumpe wurde auf etwa 10 Liter pro Minute eingestellt.

[0043] Diese war saugseitig an einen am unteren Teil der Waschmaschine befindlichen Hahn zur Probenentnahme und ausflusseitig an den Produktbehälter am oberen Teil dieser Maschine angeschlossen.

[0044] Im Rahmen dieses Beispiels wurde das 60°-Waschprogramm eingesetzt, wobei zu Beginn des Vorgangs 80 g ELECTRA®-Waschmittel und 6 Minuten nach Beginn der Waschphase 30 ml OZONIT®-Bleichmittel in die Maschine eingefüllt wurden.

[0045] Es wurde gemessen, dass die für jeden Vorgang erforderliche Wassermenge 50 Liter betrug.

**[0046]** So wurden zwei Versuche durchgeführt, nämlich ein erster Versuch, wobei das Standardprogramm eingesetzt wurde und ein zweiter Versuch, wobei die Förderpumpe während der letzten zehn Minuten des Waschschruttes, d.h. während des Einfüllens des Bleichmittels, und während der fünf Minuten der ersten Spülphase angeschlossen wurde.

**[0047]** Für jeden Versuch wurde ein mehrfach verschmutzter Streifen (nicht aufgehellter weißer Stoff, Blut, Kakao, Rohbaumwolle, Rotwein – wobei alle Streifen von ein und demselben Posten stammten) in die Waschmaschine gegeben, und nach dem Waschen wurde dieser durch Messung der chromatischen Koordinaten (X, Y, Z) mit einer Lichtart D65, Erhaltung des Ultraviolett und einen 10° Beobachter ausgewertet, wie dies in den Bestimmungen der Internationalen Beleuchtungskommission IBK üblich ist.

**[0048]** Der Wert von Z wurde als Vergleichselement herangezogen: Je größer dieser Wert ist, um so besser ist das Ergebnis.

**[0049]** Für jede Versuchsreihe wurden 7 Messungen durchgeführt, und jedes Mal wurden der Minimalwert und der Maximalwert entfernt, und das vorgelegte Ergebnis entspricht dem Mittelwert der fünf verbleibenden Werte.

**[0050]** Da alle Parameter mit Ausnahme des Inbetriebsetzens oder Nichtinbetriebsetzens der Förderpumpe identisch sind, wurden die Ergebnisse der durch die Messung der mehrfach verschmutzten Streifen erhaltenen Werte von Z betrachtet; die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

| Verschmutzung                   | unbehandelte<br>Probe | Standard-<br>gang | Gang mit<br>Zirkulation |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| nicht aufgehellter weißer Stoff | 83,7                  | 94,5              | 99,1                    |
| Blut                            | 12,1                  | 38,8              | 48,0                    |
| Kakao                           | 25,3                  | 48,9              | 52,1                    |

**[0051]** Bei den anderen Verschmutzungen (Rohbaumwolle und Rotwein) sind die beim Wert aus Z beobachteten Abweichungen von kleiner oder gleich 1 nicht für bedeutsam gehalten worden.

**[0052]** Mit diesem Beispiel konnte folglich bewiesen werden, dass es im Rahmen der gewählten Bedingungen möglich ist, durch Zirkulation des Waschbades durch den Katalysator unter den oben genannten Bedingungen höhere Bleichergebnisse bei den ausgewählten Verschmutzungen zu erzielen.

#### Beispiel 2

**[0053]** Es wurde erneut Beispiel 1 aufgenommen, indem die gleichen Versuchsbedingungen beibehalten wurden, wobei jedoch die Mengen an Waschmittel und Bleichmittel variiert wurden. Es wurden in der Tat 150 g ELECTRA®-Waschmittel und 100 ml OZONIT®-Bleichmittel eingesetzt.

**[0054]** Auf diese Weise konnten die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erzielt werden:

| Verschmutzung                   | unbehandelte<br>Probe | Standard-<br>gang | Gang mit<br>Zirkulation |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| nicht aufgehellter weißer Stoff | 83,7                  | 101,1             | 103,4                   |
| Blut                            | 12,1                  | 49,5              | 67,8                    |
| Kakao                           | 25,3                  | 54,3              | 62,0                    |
| Rohbaumwolle                    | 58,7                  | 70,0              | 71,5                    |
| Rotwein                         | 38,9                  | 68,5              | 71,1                    |

**[0055]** Mit diesem Beispiel konnte bewiesen werden, dass es im Rahmen der Bedingungen des Versuchs möglich ist, die Ergebnisse durch Zirkulation des Waschbades durch den Katalysator zu verbessern.

[0056] Es ist auch anzumerken, dass wenn die Mengen an Waschmittel erhöht werden, die Verschmutzungen, die gegenüber Außenzirkulation nicht oder kaum empfindlich waren, es werden.

#### Beispiel 3

[0057] Einem aus einer Wäscherei stammenden Industrieabwasser (Entnahme aus dem Homogenisierungsbecken) wurde eine Menge von 0,7 ml/Liter Bleichmittel (OZONIT®) zugesetzt, um die Restmenge an Bleichmittel zu simulieren.

[0058] Dieses Abwasser enthielt etwa 70 mg/Liter aktiven Restsauerstoff (Bestimmung mit 0,8 N Permanganat in saurem Milieu), und sein chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) lag in der Größenordnung von 980 bis 1.000 mg O<sub>2</sub>/Liter (Bestimmungsverfahren durch spektro-kolorimetrische Ablesung an Kaliumdichromat).

[0059] In einen halben Liter dieser Zubereitung würde ein Magnesiumstab von 15 cm Länge, 2 cm Durchmesser und mit einem Gewicht von etwa 83 g eingeführt.

[0060] Die zeitliche Entwicklung des Gehalts an aktivem Sauerstoff bei Umgebungstemperatur sah folgendermaßen aus:

|                    | anfangs  | 2 Minuten | 4 Minuten | 7 Minuten | 10 Minuten |
|--------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| aktiver Sauerstoff | 70       | 50        | 40        | 20        | < 10       |
| CSB                | 980-1000 |           |           |           | 825-830    |

[0061] Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass der beschleunigte Sauerstoffverbrauch eine Abnahme des chemischen Sauerstoffbedarfs bewirkt, der ein üblicherweise bei der Bewertung der Schadstoffbelastung eines Abwassers herangezogenes Kriterium ist.

[0062] Es kann folglich in Betracht gezogen werden, ein solches Zirkulationssystem bei Abwässern einzusetzen, die einen gewissen Gehalt an aktivem Restsauerstoff aufweisen, um den Verbrauch dieses „schlafenden“ aktiven Sauerstoffs zu begünstigen, um den chemischen Sauerstoffbedarf des Abwassers zu reduzieren und folglich die Schadstoffbelastung zu verringern.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung und/oder Selbstreinigung von Oxidationsmittel enthaltenden Wasch-, Bleich- oder Desinfektionsbädern aus Haushalt oder Industrie, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zu behandelnde Fluss mit einem Katalysator aus metallischem Magnesium oder einer überwiegend aus Magnesium bestehenden Legierung derart in Kontakt gebracht wird, dass innerhalb des Flusses sehr reaktive Radikale erzeugt werden, welche in der Lage sind, ihn teilweise zu neutralisieren und seine umweltverschmutzende Eigenschaft zu vermindern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Magnesium oder die überwiegend aus Magnesium bestehende Legierung in grober Form vorliegt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

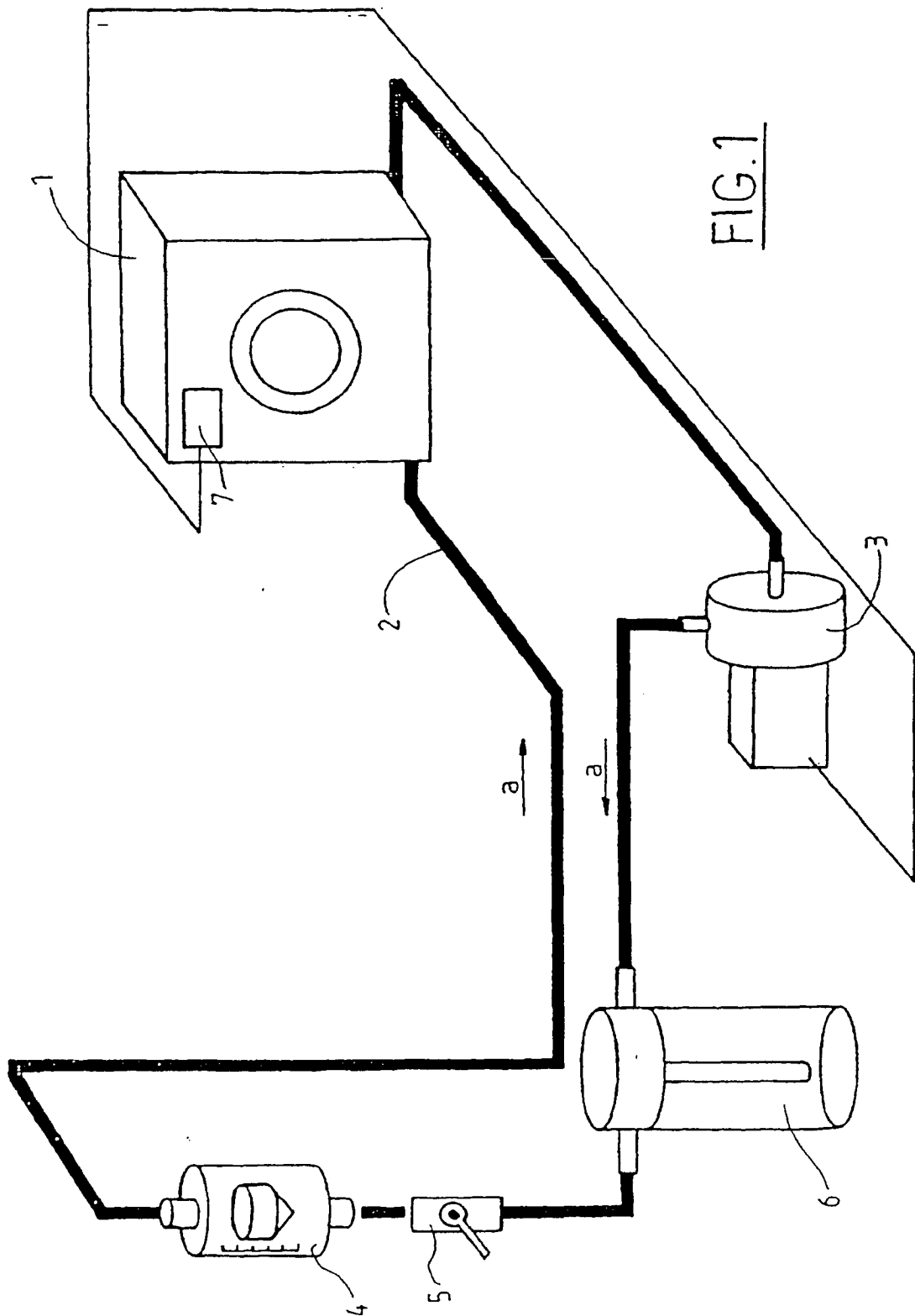


FIG. 2

