

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 619 223 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93105134.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B63B 57/02, B08B 9/08**

(22) Anmeldetag: **26.03.93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.10.94 Patentblatt 94/41**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB NL SE**

(71) Anmelder: **Dr. Fintelmann und Dr. Meyer  
G.b.R.  
Mendelssohnstrasse 15D  
D-22761 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder: **Kämmle, Jens**

**Georg-Raloff-Ring 4  
W-2000 Hamburg 60 (DE)  
Erfinder: Fröhlich, Georg  
Tulpenweg 9  
W-2164 Oldendorf (DE)**

(74) Vertreter: **Fleck, Thomas, Dr. Dipl.-Chem. et al  
Raffay & Fleck, Patentanwälte,  
Postfach 32 32 17  
D-20117 Hamburg (DE)**

(54) **Verfahren zum Reinigen von Lager- und Transportbehältern, insbesondere von Schiffstanks mit Wasser.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Lager- und Transportbehältern, insbesondere von Schiffstanks, mit Wasser, unter Entfernung von Resten vegetabilier und/oder tierischer Fette und Öle, insbesondere Fettsäuren, oder mineralischer Öle und von Paraffinen. Im Stand der Technik hat es hier immer wieder Probleme gegeben, da Tanks mit Resten an vegetabilen Ölen fehlerhafterweise mit kaltem Frischwasser bzw. Seewasser behandelt werden, wodurch es zu typischen weißen Rückständen auf den Tankwandungen kommt, die nur schwer zu entfernen sind. Ferner treten Schwierigkeiten auf, wenn Umstellungen beim Lager- oder Transportgut vorgenommen werden sollen, und z.B. ein Öltank auf Methanol umzustellen ist. Die Erfindung schafft hier Abhilfe durch ein Verfahren mit folgenden Stufen:

### A. Durchführung einer Vorreinigung

- a) Bereitstellen der erforderlichen Frischwassermenge in einem separaten und sauberen Vorratsbehälter (10),
- b) Ermitteln der Wasserhärte (Deutsche Härte) des einzusetzenden Frischwassers,
- c) Erhitzen des Frischwassers auf 50° bis 60°C,
- d) Errechnen der erforderlichen Zugabemenge an Natriumcarbonat und/oder Trinatriumphosphat,  
(Menge: 41g pro 1° Deutscher Härte auf 1000

l Wasser)

- e) und Zugabe derselben zum Frischwasser, um eine Deutsche Härte von <4° einzustellen,
- f) ggf. anschließende Zugabe von Trinatriumphosphat für die Restenthärtung,  
(Menge 100g auf 1000 l Frischwasser) wobei das Wasser während der Zugabe der Chemikalien durch Umpumpen zirkuliert wird,
- g) anschließendes Vorwaschen des Tanks oder Behälters mit einem Teil des nach den Stufen a) bis f) enthärteten Wasser über Tankreinigungsvorrichtungen, wobei die Temperatur hierbei 50°C nicht unterschreiten und immer oberhalb des Schmelzpunktes der zu entfernenden Reste zu halten ist,
- h) gleichzeitiges Entfernen des beladenen Vorwaschwassers;

### B.

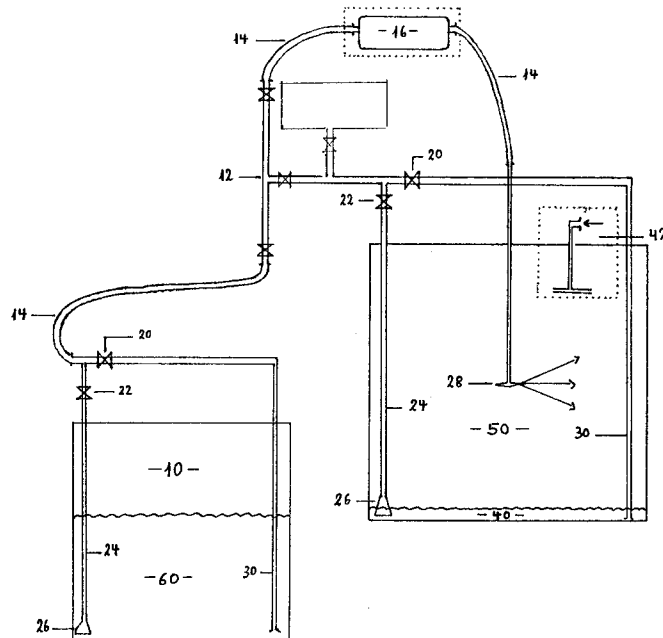
- i) Einfüllen der erforderlichen Menge eines weiteren Teils des gemäß Stufe a) bis g) enthärteten Wassers in den zu reinigenden Tank oder Behälter,
- k) Zugabe eines nicht-schäumenden, nicht-ionischen Tensids,  
(Menge: 100g auf 1000 l Wasser),
- l) Waschen des Tanks oder Behälters im geschlossenen Kreislauf mit dem unter Stufe a) bis g) enthärtetem Wasser und dem unter Stufe

EP 0 619 223 A1

fe k) zugegebenen nicht-ionischen Tensid über Tankreinigungseinrichtungen, wobei die Temperatur hierbei oberhalb des Schmelzpunktes des zu entfer-

nenden Restes und oberhalb 50 ° gehalten wird,  
m) Entfernen des beladenen Wassers der Hauptreinigungsstufe.

Fig. 1



Die Erfindung betrifft ein verfahren zum Reinigen von Lager- und Transportbehältern, insbesondere von Schiffstanks, mit Wasser, unter Entfernung von Resten vegetabiler und/oder tierischer Fette und Öle, insbesondere Fettsäuren, oder mineralischer Öle und von Paraffinen.

Derartige Verfahren sind im Stand der Technik in den unterschiedlichsten Ausführungsformen bekannt. Sie sind jedoch alle ziemlich zeit- und arbeitsaufwendig und zudem noch kostenintensiv, da sie auf unterschiedliche Probleme stoßen. Bei der Tankreinigung nach Ladungen aus vegetabilen sowie tierischen Ölen und Fetten/Fettsäuren (typische Produkte: Palmfettsäure, Baumwollsaamenöl, Leinsamenöl, Palmöl, Sojabohnenöl, Nußöl, Kokosnußöl, Erdnußöl, Palmkernöl, Rapssaatöl, Sonnenblumensamenöl und Talgfettsäure) werden grundlegende Fehler gemacht.

So wird zum Beispiel der erste Reinigungsschritt mit Wasser (das in den meisten Fällen eine Deutsche Härte >10 aufweist) oder sogar Seewasser durchgeführt, was zwangsläufig zum Auftreten des typischen weißen Rückstandes auf den Tankwandungen führt.

Das Auftreten dieses typischen weißen Belages, der äußerst schwer zu entfernen ist, wird bei Einsatz von heißem Wasser noch verstärkt.

Etwas unkomplizierter können hingegen Reste von Mineralölen und Paraffinen entfernt werden, da keine unerwünschten chemischen Reaktionen mit dem (See)-Wasser bzw. mit dessen Bestandteilen auftreten. Allerdings reicht auch hier das Waschen mit Seewasser und/oder Frischwasser nicht aus, um den Tank oder Behälter auf reine oder reinste Chemikalien (z.B. Methanol) umzustellen.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren derart zu verbessern, daß sie frei von den aufgezeigten Nachteilen sind, d.h. eine leichte und schnelle Reinigung ermöglichen, die trotzdem kostengünstig und vollständig ist und mit dem darüberhinaus nicht nur Reste von vegetabilen und tierischen Ölen und Fetten/Fettsäuren, sondern auch solche von Mineralöl- und Paraffinladungen entfernt werden können, sowie auch alle Gerüche, so daß anschließend beispielsweise eine Beschickung und/oder Transport reiner und reinsten Chemikalien ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das im Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren gelöst.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß eine (Vor-)Reinigung mit unbehandeltem (Frisch-)Wasser oder Seewasser in keinem Fall bei vegetabilen bzw. tierischen Ölen, Fetten und Fettsäuren vorgenommen werden darf, da es sonst zu unerwünschten Reaktionen der Produktreste mit den Härtebestandteilen des Wassers kommt und sich

Magnesium- oder Kalziumseifen abscheiden würden. Wenn man erfindungsgemäß jedoch die Härtebestandteile des Wassers entfernt, kann davon abgesehen werden, unter kalten Bedingungen zu arbeiten, so daß ein Erhitzen des Frischwassers auf ca. 50° bis 60° C möglich wird. Der Grund, daß ein weißer Belag bei der Reinigung mit kaltem Wasser/Seewasser nicht so stark auftritt wie bei heißem Wasser, ist nur darauf zurückzuführen, daß die chemischen Reaktionen zur Bildung der genannten Reaktionsprodukte in kaltem Wasser wesentlich langsamer ablaufen als in heißem Wasser. Wenn jedoch etwaige Reaktanten von vornherein aus dem behandelten Frischwasser entfernt sind, kann ohne weiteres die Temperatur des Frischwassers auf 50° bis 60° erhöht werden, wodurch natürlich die Lösungsgeschwindigkeit der zu entfernenden Reststoffe erhöht wird. Es dürfte also einleuchten, daß beispielsweise Seewasser für die Reinigung absolut ungeeignet ist.

Prinzipiell läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in zwei Abschnitte aufteilen, nämlich in die Vorreinigung, bei der das Frischwasser mit Natriumcarbonat und/oder Trinatriumphosphat zur Einstellung einer bestimmten Deutschen Härte bzw. Resthärte aufbereitet wird, Vorwaschen des Tanks oder Behälters mit Entfernen des beladenen Vorwaschwassers und der daran anschließenden Durchführung einer Hauptreinigung unter zusätzlichem Einsatz nicht-schäumender, nicht-ionischer Tenside. Bekanntermaßen ist bei der Reinigung die Löslichkeit und Benetzbarkeit des Produktes mit Wasser ein entscheidender Faktor. Die hydrophoben Produkte, wie pflanzliche Öle, Mineralöle und Wachse, weisen eine äußerst schlechte Benetzbarkeit mit Wasser auf, weshalb die Tenside als Lösungsvermittler hinzugegeben werden. Auch bei der Hauptreinigung wird oberhalb 50° C gearbeitet, bei Mineralölen oder Paraffinen oberhalb von 80° C. Die Dauer der Reinigung und das Volumen des eingesetzten und behandelten Frischwassers ist natürlich von der Größe des zu reinigenden Tanks bzw. Behälters abhängig. Nach der erfindungsgemäßen Vor- und Hauptreinigung wird der Tank bzw. Behälter inspiziert, der nach dem Hauptreinigungsschritt frei von jeglichen Produktresten ist. Sollte der Tank oder Behälter wider Erwarten noch Ladungsrückstände enthalten, so ist der Hauptreinigungsschritt zu wiederholen.

Weitere Vorteile und Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen hervor, die auch gemeinsam mit dem Hauptanspruch von erfinderischer Bedeutung sein können.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel anhand der Zeichnung zum besseren Verständnis der Erfindung näher beschrieben.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wird in mehreren Stufen a) bis m) durchgeführt und läßt sich prinzipiell in eine Vor- und Hauptreinigung (a-h bzw. i-m) grob unterteilen. Es wird ferner im geschlossenen Kreislauf mit oder ohne Waschwasser-Erhitzer durchgeführt. Für den Fall, daß auf den Waschwasser-Erhitzer 16 verzichtet werden muß, kann bei Mineralölen und Paraffinen auch mit einer Dampfbeschickung des Tanks über die Leitung 42 gearbeitet werden. Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf einen schematisch dargestellten Schiffstank 50. Es dürfte jedoch ohne weiteres einleuchten, daß andere Behälter oder Leitungen ebenso vom erfindungsgemäßen Verfahren mit umfaßt werden.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren unter Bezugnahme auf die Entfernung von Resten vegetabiler und/oder tierischer Fette/Fettsäuren und Öle beschrieben. Zunächst wird also in einem getrennten Vorratsbehälter 10, der verständlicherweise sauber sein muß, eine Frischwassermenge 60 von 15 m<sup>3</sup>, bereitgestellt, die dazu dient, einen etwa 500 m<sup>3</sup> Schiffstank zu reinigen, in dem noch übliche Reste des oben erwähnten Transportgutes am Boden und den Seitenwänden enthalten sind, die vollständig entfernt werden müssen, damit der Tank 50 anschließend ggf. mit einer völlig anderen Chemikalie etc. beladen werden kann. Hierzu ist es erforderlich, das bereitgestellte Frischwasser 60 zu enthärten. Zunächst wird seine Wasserhärte ermittelt und auf ca. 50 °C erhitzt und die Menge an Natriumcarbonat berechnet, die erforderlich ist, um das Frischwasser auf eine Deutsche Härte geringer als 4° einzustellen, wobei ca. 41g pro 1° Deutscher Härte auf 1000 l Frischwasser eingesetzt werden. Dieses ist die minimale Menge, die beispielhaft und vorteilsgemäß um 70 % überhöht wird, um eine vollständige Verseifung der Öle und Fette zu erreichen. Anschließend wird für die Restenthärtung Trinatriumphosphat zugegeben, wobei eine Menge von 100g auf 1000 l Frischwasser eingesetzt werden, um eine Deutsche Härte <3° einzustellen, wobei das Wasser zu dieser Zeit bewegt gehalten wird. Über die Leitung 14 wird das so vorbehandelte Frischwasser durch den Waschwasser-Erhitzer 16 und die Tankwaschmaschine 28 schließlich in den Tank 50 hineingesprüht. Die Tankreinigungsvorrichtungen hierfür sind im Stand der Technik prinzipiell bekannt. Die Temperatur unterschreitet beim erfindungsgemäßen Verfahren an dieser Stelle 50 °C nicht und wird immer oberhalb des Schmelzpunktes der zu entfernenden Reste gehalten. Nachdem die Vorwaschstufe h) abgeschlossen worden ist und 15 m<sup>3</sup> behandeltes Frischwasser 40 in den zu

reinigenden Tank 50 eingegeben worden sind, während über die Pumpe 26 und die Löschleitung 24 das beladene Vorwaschwasser 40 abgezogen und entsorgt wird. Es dürfte einleuchten, daß in den einzelnen Leitungen 12, 14, 24, 30 etc. verschiedene Ventile, so z.B. das Löschventil 22 oder das Ladeventil 20 eingesetzt werden, um den Verfahrensablauf zu steuern. Die sonst üblichen weißen Beläge an den Tankwänden können bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Vorgehensweise nicht mehr entstehen, da die hierfür verantwortlichen Bestandteile im Frischwasser 60 nicht mehr vorhanden sind. Es dürfte einleuchten, daß eine Besichtigung des Tanks nach der Vorreinigung von Vorteil ist, da sichergestellt sein sollte, daß die betreffenden Tanks nach dieser Vorwäsche frei von größeren Produktresten sind.

Bei der Durchführung der Hauptreinigung wird ein etwa Teil (ca. 5 - 10 m<sup>3</sup>) des gemäß A. Stufen a) bis g) vorbehandelten Frischwassers in den zu reinigenden Tank 50 über die Ladeleitung 30 gefüllt (40). Von besonderer erfindungsgemäßer Bedeutung ist dann die Zugabe eines nicht-schäumenden, nicht-ionischen Tensids und zwar etwa 100g auf 1000 l Wasser. Das Waschen des zu reinigenden Tanks erfolgt im geschlossenen Kreislauf über einen längeren Zeitraum von 1 bis 2 Stunden, je nach Tankgröße. Die Temperatur sollte hierbei möglichst hoch gewählt werden, d.h. mindestens oberhalb 50 °C und in jedem Fall oberhalb des Schmelzpunktes des zu entfernenden Produktrestes gehalten werden, was wiederum durch den Waschwasser-Erhitzer 16 oder die Dampfbeschickung 42 (bei Mineralölen, Paraffinen) geschehen kann.

Nach dieser Hauptreinigungsstufe ist der Tank frei von jeglichen Produktresten und wird vorteilsgemäß und beispielhaft noch mit heißem Frischwasser nachgewaschen und getrocknet, während das beladene Reinigungswasser im Slopstank 70 gesammelt wird, von wo es entsorgt wird.

## Patentansprüche

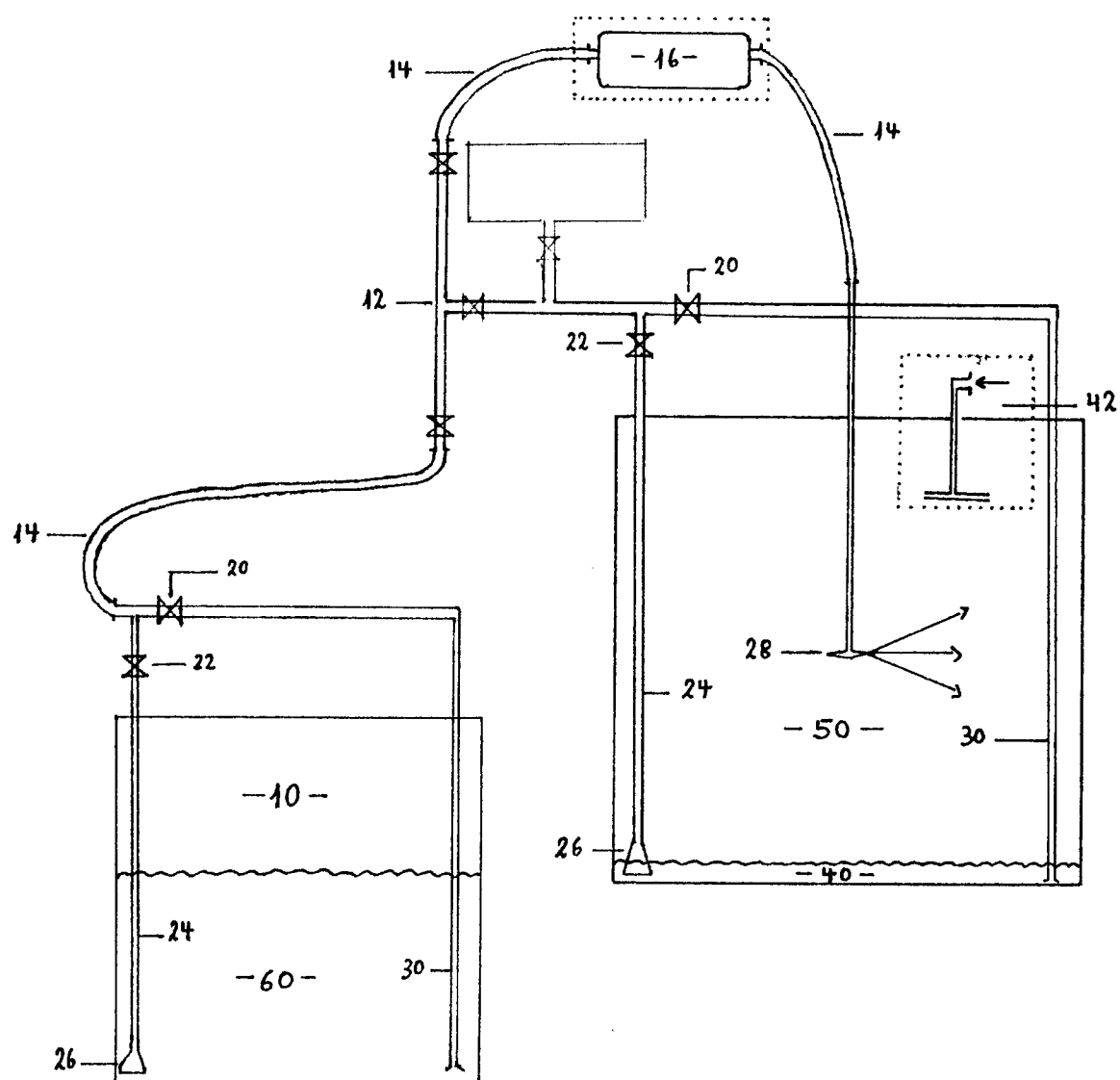
1. Verfahren zum Reinigen von Lager- und Transportbehältern, insbesondere von Schiffstanks, mit Wasser, unter Entfernung von Resten vegetabiler und/oder tierischer Fette und Öle, insbesondere Fettsäuren, oder mineralischer Öle und von Paraffinen, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

A. Durchführung einer Vorreinigung

- a) Bereitstellen der erforderlichen Frischwassermenge in einem separaten und sauberen Vorratsbehälter (10),
- b) Ermitteln der Wasserhärte (Deutsche Härte) des einzusetzenden Frischwassers,

- c) Erhitzen des Frischwassers auf 50 ° bis 60 ° C,  
d) Errechnen der erforderlichen Zugabemenge an Natriumcarbonat und/oder Trinatriumphosphat,  
(Menge: 41g pro 1 ° Deutscher Härte auf 1000 l Wasser)  
e) und Zugabe derselben zum Frischwasser, um eine Deutsche Härte von <4 ° einzustellen,  
f) ggf. anschließende Zugabe von Trinatriumphosphat für die Restenthärtung,  
(Menge 100g auf 1000 l Frischwasser)  
wobei das Wasser während der Zugabe der Chemikalien durch Umpumpen zirkuliert wird,  
und  
g) anschließendes Vorwaschen des Tanks oder Behälters mit einem Teil des nach den Stufen a) bis f) enthärtetem Wasser über Tankreinigungsvorrichtungen, wobei die Temperatur hierbei 50 ° C nicht unterschreiten und immer oberhalb des Schmelzpunktes der zu entfernten Reste zu halten ist, und  
h) gleichzeitiges Entfernen des beladenen Vorwaschwassers;  
B.  
i) Einfüllen der erforderlichen Menge eines weiteren Teils des gemäß Stufe a) bis f) enthärteten Wassers in den zu reinigenden Tank oder Behälter,  
k) Zugabe eines nicht-schäumenden, nicht-ionischen Tensids,  
(Menge: 100g- 200g auf 1000 l Wasser),  
l) Waschen des Tanks oder Behälters im geschlossenen Kreislauf mit dem unter Stufe a) bis f) enthärtetem Wasser und dem unter Stufe k) zugegebenen nichtionischen Tensid über Tankreinigungseinrichtungen, wobei die Temperatur hierbei oberhalb des Schmelzpunktes des zu entfernenden Restes und oberhalb 50 ° gehalten wird,  
m) Entfernen des beladenen Wassers der Hauptreinigungsstufe.
- 3 ° und in der Stufe f) nahe 1 ° bis 2 ° eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche 70 Gew% an Natriumcarbonat in der Stufe d) zugegeben werden.
  5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside Fettalkoholethoxylate, Alkylphenolethoxylate und sonstige Ethoxylate oder Alkanolamid eingesetzt werden, wobei letztere in einer Menge von 2000g auf 1000 l Wasser eingesetzt werden.
  6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach Durchführung der Stufen a) bis f) die Einstellung der Wasserenthärtung überprüft wird.
  7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Tank oder Behälter zur vollständigen Reinigung abschließend mit Frischwasser nachgespült und/oder mit Wasserdampf behandelt wird.
  8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zu reinigende Tank oder Behälter ausschließlich bei Mineralöl- und/oder Paraffinresten mit heißem Seewasser oder Frischwasser vorgewaschen wird.
  9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach den Stufen e) und f) Wartezeiten von ca. 30 bis 60 Minuten durchgeführt werden, um eine vollständige Reaktion ablaufen zu lassen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Tanks oder Behältern mit zinkhaltiger Innenbeschichtung in der Stufe d) unter Verzicht auf Natriumcarbonat ausschließlich mit Trinatriumphosphat gearbeitet wird (350g Trinatriumphosphat auf 1000 l Wasser).
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe c) das Frischwasser auf etwa 50 ° C erwärmt und in der Stufe e) die Deutsche Härte auf ca. 2 ° bis

FIG. 1





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5134

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-1 361 958 (INTERNATIONAL GROOM COMPANY) * das ganze Dokument *	1-9	B63B57/02 B08B9/08
A	FR-A-1 221 139 (INTERNATIONAL GROOM COMPANY) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B63B B08B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26 AUGUST 1993	Prüfer DE SENA A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	